This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

BIOCHEM.
LIBRARY

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

Prof. Hermann Fischer
Basel

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des	und	des
Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.		*Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.*
Band LXV.		Band LXXXIII.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1843.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band XLVII.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1843.

Chemistry Lib.

Giessen, gedruckt bei *C. Lichtenberger.*

QD 1
J9
v. 47-48
CHEMISTRY LIBRARY
BIOCHEM. LIBRARY

Inhaltsanzeige des XLVII. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Die Galle. Von J. Liebig 1

Analysen des Bluts verschiedener Rinder. Von E. J. v. Baumhauer 16

Ueber einige neue Schwefelverbindungen. Von Prof. W. C. Zeise. 24

Chemische Untersuchung der organischen Basen im Steinkohlen-Theeröl. Von Dr. August Wilhelm Hofmann. 37

Neue Verfahrungsweise zur Bestimmung des Werthes der Pottasche und Soda, der Säuren und des Braunsteins. Von Dr. R. Fresenius und Dr. H. Will 87

I. Prüfung der Pottasche und Soda auf ihren Handelswerth. — Alkalimetrie.

Zweites Heft.

Ueber die Zerlegungsproducte des Glyceryloxydes durch trockene Destillation. Von Jos. Redtenbacher 113

M644287

Seite

Ueber die Gegenwart der Ameisensäure in faulendem Kiefernreisig. Von Demselben 148

Ueber das weifse und schwarze Salz vom Hohofen in Meriazell in Steyermark. Von Demselben 150

Ueber die Zusammensetzung des Meerrettigols (Ol. armoraciae). Von Carl Hubatka 153

Ueber die Constitution der citronensauren Salze. Von W. Heldt . 156

Chemische Untersuchung der neu gefassten warmen Quelle zu Asmannshausen. Von Dr. R. Fresenius und Dr. H. Will . . 198

Untersuchung der Producte von der trockenen Destillation des Tabaks und über die chemische Beschaffenheit des Tabakrauchs. Von Professor Dr. W. C. Zeiso 212

Verwandlung von Talg in Stearin. Von W. Beetz 252

Ueber einige Bestandtheile der Canella alba 234

Ueber das ätherische Oel von Pinus Abies 237

Einfacher Aspirator. Von Dr. Mohr 239

Drittes Heft.

Ueber die Buttersäure. Von Pelouze und Gélis 241

Chemische Untersuchung einiger bernsteinsauren Salze, und über die Constitution den Bernsteinsäure; von O. Doepping 253

Ueber die Einwirkung des Chlors auf den Kohlensäure- und Bernsteinsäure-Aether. Von M. Cahours 291

Ueber die Oxydationsproducte des Protcins im thierischen Organismus. Von J. G. Mulder 300

Chemische Notizen. Von Dr. Rud. Boettger 329

Seite

1. Ueber eine einfache Methode, Baumwollfäden in Leinengeweben nachzuweisen.
2. Ueber die Anfertigung geräuschlos und mit Flamme verbrennender, wohlriechender Papierzünder, so wie der sogenannten Reibzündhölzchen ohne Schwefel.
3. Ueber die Gewinnung der Chromsäure in grofsen, schönen Nadeln.
4. Darstellung des Chromoxyds in Gestalt von aufgerollten Theeblättchen.
5. Einige Bemerkungen über das Vernickeln und Verplatiniren der Metalle auf galvanischem Wege.
6. Wie entfernt man am leichtesten die mittelst sogenannter chemischer Zeichentinte auf Leinwand aufgetragenen Schriftzüge?
7. Woher kommt es, dafs der Platinschwamm im Doebereiner'schen Feuerzeuge seinen Dienst so oft versagt, nnd wie läfst sich diesem vorbeugen?
8. Einfache Nachweisung, ob Schreibpapier mit vegetabilischem oder animalischem Leime geleimt worden.
9. Ueber eine auffallende Krystallisationserscheinung bei der Bildung des Chlorblei's.

Untersuchung des Harzes von Dammara australis. Von Rob. Thomson, M. D.. 351

Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Thees. Von Eug. Peligot 358

Chemische Analyse einer aus Braunkohlen beim Verbrennen häufig ausschmelzenden Schlacke. Von L. Ch. Hefs 366

Ueber den Salpetersäure-Aether. Von Millon 373

Académie royale de médecine de Belgique 375

Druckfehler XVII. Bd. 1. u. 2. Hft.

Seite 62 Zeile 16 lese 12 At. Kohle statt 16 At. Kohle.
» 63 » 26 » Hg statt H_2.
» 67 » 15 » 1 Atom statt 7 Atome.
» 78 » 24 » Kyanol statt Leukol.
» 78 » 25 » Leukol » Kyanol.
» 159 » 1 Der Satz: Diese Ansicht . . . ausgesprochen, mufs
» 159 » 7 hinter dem Worte: ansah, eingeschoben werden.
» 177 » 17 ist im Text zu lesen:

		berechnet:
C_{12}	910,2	19,88
H_{20}	124,7	2,72
O_{16}	1600	34,98
3 Sr O	1941,8	42,42
	4576,7	100,00.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE

XLVII. Bandes erstes Heft.

Die Galle. *)

Die in der Gallenblase der Thiere abgesonderte, unter dem Namen *Galle* allgemein bekannte Flüssigkeit besitzt eine schwach alkalische Reaktion und eine dickliche ölartige Beschaffenheit, sie ist von einer rein goldgelben oder grünlichgelben Farbe, die an der Luft dunkler wird, sie mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen zu einer wie Seifenwasser schäumenden Flüssigkeit und besitz teinen sehr bitteren, hintennach süfslichen, lange anhaltenden Geschmack. Im Wasserbade eingetrocknete Galle löst sich leicht *in* Alkohol mit schmutzig dunkelgrüner, in durchfallendem Lichte rother Farbe, unter Zurücklassung einer im Wasser gallertartig aufquellenden stickstoffreichen Substanz (Gallenblasenschleim) auf; die Galle läfst sich vollkommen farblos erhalten, wenn sie in ihrer alkoholischen Auflösung mit Beinschwarz digerirt wird, sie kann ferner durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser von dem Farbestoff, der mit Baryt eine unlösliche Verbindung bildet (Berzelius), befreit werden, sie enthält Cholsterin, von dem sie leicht befreit wird, wenn eine mit Thierkohle entfärbte concentrirte Lösung derselben in Alkohol mit ihrem doppelten Volumen Aether gemischt wird, wodurch die Galle, die in Aether nicht löslich ist, sich in der Form eines dicken Syrups abscheidet; das Cholsterin bleibt im Aether gelöst, es krystallisirt daraus beim Verdunsten in schneeweifsen Blättchen.

*) Abschnitt aus der »Organischen Chemie« (Heidelberg bei Winter) von J. L.

Die von dem Farbestoff und durch wiederholte Behandlung mit Aether von Fett befreite Galle liefert eingetrocknet eine dem arabischen Gummi ähnliche, feste pulverisirbare Masse, die ohne alle Trübung und ohne Rückstand wieder in Wasser und wasserfreiem Alkohol löslich ist; aus ihrer wässrigen Auflösung wird sie durch Sättigung derselben mit Kalihydrat, in Gestalt eines dicken Syrups von Terpentinconsistenz abgeschieden. Essigsäure und Oxalsäure bringen in der wässrigen Auflösung keine Veränderung hervor, durch Zusatz von Mineralsäure hingegen entsteht entweder sogleich oder bei längerem Stehen eine milchige Trübung und es scheidet sich eine syrupähnliche Flüssigkeit ab, ein Theil der Mineralsäure findet sich mit Natron verbunden. Essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Silberoxyd fällen die Lösung der nach obigem Verfahren gereinigten Galle. Eine Auflösung von gereinigter Galle wird durch Zusatz von dreifach basisch essigsaurem Bleioxyd *vollständig* niedergeschlagen, so dafs nur eine der etwas löslichen Bleiverbindung entsprechende Menge organischer Substanz in Lösung bleibt, ein Ueberschufs des essigsauren Bleisalzes löst einen Theil des Niederschlags wieder auf (Enderlin, J. L.). In einer alkoholischen Auflösung der reinen Galle wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd kein Niederschlag gebildet. Durch basisch essigsaures Bleioxyd entsteht hingegen ein pflasterähnlicher Niederschlag, der durch Zusatz von neutralem essigsaurem Bleioxyd gelöst wird.

Eine wässrige Auflösung von Galle wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd sogleich gefällt, während die Flüssigkeit eine saure Reaktion annimmt; eine mit Essigsäure versetzte Auflösung von Galle wird durch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt; die bei der Fällung der Galle mit dem neutralen Bleisalz freiwerdende Säure hindert demnach die weitere Fällung durch dasselbe Salz; wird die Säure durch ein Alkali genau neutralisirt, so entsteht durch das neutrale Salz ein neuer Niederschlag und die Flüssigkeit wird wieder sauer; basisch essigsaures Blei-

oxyd bringt aus dem nämlichen Grunde einen neuen Niederschlag in der Gallenlösung hervor, welche durch das neutrale Salz ausgefällt worden war. Hat man eine wässrige Auflösung von Galle durch Bleizucker gefällt, so bleibt beim weiteren Zusatz von Bleiessig ein grofser Theil der Galle in dem überschüssigen Bleizucker gelöst und kann durch Bleisalze nicht weiter daraus niedergeschlagen werden. Das bei Anwendung von Bleizucker und Bleiessig in der Lösung Bleibende wurde von L. Gmelin und Berzelius als eine besondere Substanz angesehen und als Gallenzucker oder Bilin beschrieben, obwohl es nichts Anderes, als reine Galle ist.

Die rohe Galle hinterläfst nach dem Auflösen in Alkohol kein kohlensaures Natron (dem die alkalische Reaktion also nicht zuzuschreiben ist). Die in Alkohol gelöste und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknete, rohe Galle hinterläfst nach dem Glühen einen mit Säuren stark brausenden weifsen oder schwach gelblichen Rückstand, welcher der Hauptmasse nach aus kohlensaurem Natron besteht; er enthält übrigens Spuren von Eisen (Enderlin), phosphorsaurem Natron (Thenard, Enderlin) und Kochsalz. Mit Schwefelsäure befeuchtet und geglüht beträgt dieser Rückstand 16,5 Procent von dem Gewichte der Galle (Demarçay). Die von Fett und Farbstoff (durch Baryt) befreite Galle liefert nach der Calcination 11,7 Asche, welche aus 11,16 kohlensaurem Natron [so wie nachweisbaren Mengen von Kali (Enderlin)] und aus 0,54 Kochsalz besteht. (Kemp.) Die Zusammensetzung der von Farbstoff und den fetten Säuren gereinigten Galle ist:

	Kemp.		Enderlin.	Theyer und Schlosser.		
Kohlenstoff	58,46	58,46	59,9	58,28	58,00	58,49	59,48
Wasserstoff	8,30	8,81	8,9	9,20	8,09	8,48	8,47
Stickstoff	3,70	4,21					
Sauerstoff	22,64	25,76					
Natron	0,53	6,53					
Kochsalz	0,37	0,54.					

Nach Abzug der fixen Bestandtheile erhält man für die Zusammensetzung des mit dem Natron verbundenen Körpers:

Kohlenstoff	63,7
Wasserstoff	8,9
Stickstoff	3,9
Sauerstoff	23,5.

Nimmt man an, dafs das Natron als neutrales kohlensaures Natron nach der Verbrennung zurückbleibt, so enthalten 100 Theile reine Galle 64,9 Kohlenstoff.

Aus der obigen Zusammensetzung der Galle geht hervor, dafs sie die Natronverbindung eines stickstoffhaltigen Körpers ist, den man allen Grund hat, zur Classe der Säuren zu rechnen, da ihm die Fähigkeit zukommt, das Natron zu neutralisiren. Die kleinste Menge von Essigsäure reicht hin, um die schwach alkalische Reaktion, die die Galle gewöhnlich besitzt, aufzuheben, in vielen Fällen reagirt sie nicht alkalisch. Zur Darstellung der in der Galle enthaltenen Säure, die wir mit *Gallensäure* bezeichnen, verfährt man am besten auf folgende Weise.

Gallensäure.

Choleïnsäure von Demarçay; *Bilifellinsäure* von Berzelius. *Darstellung.* In einer Auflösung von 8 Theilen trockener (gereinigter) Galle in Alkohol löst man in der Wärme 1 Theil verwitterter Oxalsäure auf, erhitzt zum Sieden und läfst die Mischung 10 bis 12 Stunden ruhig stehen. Bei der Auflösung der Oxalsäure scheidet sich sogleich ein weifser Brei von oxalsaurem Natron in feinen Krystallen ab, dessen Menge beim Erkalten noch zunimmt. So bald sich nichts Krystallinisches mehr absetzt, filtrirt man die Flüssigkeit ab, verdünnt sie mit etwas Wasser und digerirt sie mit kohlensaurem Bleioxyd, bis alle Reaktion auf Oxalsäure verschwunden ist. Einen Bleigehalt entfernt man durch etwas Schwefelwasserstoff und dampft sodann im Wasserbade zur Trockne ab. Man erhält den nämlichen Körper, wenn

die Galle in wasserfreiem Alkohol gelöst und bei Vermeidung aller Erhitzung mit trockenem salzsaurem Gas gesättigt wird. Alles Natron der Galle kann man als völlig abgeschieden betrachten, wenn durch Vermischung mit Aether kein krystallinischer Niederschlag mehr entsteht. Nach der Trennung vom Kochsalz entfernt man den gröfsten Theil der Salzsäure durch Abdampfen im Wasserbade, setzt etwas Wasser zu, wo sich zwei Schichten bilden, eine wässrige durch Salzsäure sehr saure und ein harzartiger weicher Absatz von Gallensäure, die in der verdünnten Mineralsäure nicht löslich ist. Man löst diesen Absatz in Alkohol und setzt der Auflösung nach und nach so lange fein geriebenes Bleioxyd hinzu, bis die Flüssigkeit einen schwachen Bleigehalt zeigt, den man mit Schwefelwasserstoff entfernt.

Man kann auch nach Demarçay den Alkoholextract der Galle in 100 Theilen Wasser lösen und unter Zusatz von 2 Theilen Schwefelsäure, die mit 10 Theilen Wasser verdünnt ist, im Wasserbade abdampfen, bis sich nach einigen Stunden Oeltropfen auf der Oberfläche zeigen, worauf man sie erkalten läfst. Die Gallensäure scheidet sich in Gestalt einer zähen Flüssigkeit ab, welche die Consistenz von Terpentin besitzt. Man nimmt die auf der Oberfläche schwimmende gestandene Masse, welche ein Gemenge von Cholsterin, Margarinsäure und Oelsäure ist, ab, und fährt mit dem Abdampfen der sauren wässrigen Flüssigkeit fort, wo sich, wenn man von Zeit zu Zeit erkalten läfst, neue Quantitäten Gallensäure abscheiden. Man fährt auf diese Weise fort, bis die Flüssigkeit bis auf ¼ ihres ursprünglichen Volums gebracht ist, sammelt die abgeschiedene Säure, wäscht sie mit etwas verdünnter Schwefelsäure aus und reinigt sie von der anhängenden Schwefelsäure wie oben angegeben ist.

Nach Theyer und Schlosser fällt man die reine Galle mit Bleiessig, erhitzt den Niederschlag mit Wasser zum Sieden und setzt allmählig verdünnte Schwefelsäure zu, bis der Niederschlag seine pflasterartige Beschaffenheit verloren hat. Man fil-

trirt jetzt die Flüssigkeit und scheidet das in Lösung gebliebene Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff.

Die nach diesen verschiedenen Methoden dargestellte Gallensäure mufs zur Entfernung der eingemengten fetten Säuren in sehr wenig Alkohol gelöst und daraus durch Zusatz von Aether, welcher die fetten Säuren in Auflösung behält, gefällt werden. Im Wasserbade, oder im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, ist die aus Farbstofffreier Galle dargestellte Gallensäure farblos oder sehr schwach gelblich, von dem Ansehen von Gummi, leicht pulverisirbar, von harzartiger Beschaffenheit, das Pulver zieht an der Luft leicht Feuchtigkeit an und backt zusammen, sie ist sehr bitter, löst sich leicht in Alkohol, nicht in Aether, sehr leicht und in allen Verhältnissen im Wasser. Die Auflösungen besitzen eine stark saure Reaktion; die wässrige verdünnte Auflösung bleibt nach mehrtägigem Stehen klar und farblos, sie wird durch Zusatz von Essigsäure nicht gefällt; Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bringen darin eine milchige Trübung hervor, und es setzt sich auf den Wänden des Gefäfses die aufgelöste Säure in harzähnlichen Flocken oder in durchsichtigen ölartigen Tropfen ab; ein Ueberschufs von Salz- und Schwefelsäure macht die Trübung augenblicklich wieder verschwinden, der Niederschlag, der in einer wässrigen Lösung von Gallensäure durch Mineralsäuren entsteht, löst sich leicht und vollkommen in reinem Wasser.

Die Gallensäure ist nicht flüchtig, auf Platinblech erhitzt schmilzt sie, bläht sich auf, brennt mit stark russender Flamme, hinterläfst eine voluminöse Kohle, welche, wenn sie frei von alkalischen Basen ist, ohne allen Rückstand verbrennt. Die nach den Verfahrungsweisen von Demarçay dargestellte Säure hinterläfst stets einen stark alkalischen Rückstand; wenn die Säure eine alkalische Asche nach dem Verbrennen hinterläfst, so enthält sie unzersetzte Galle, welche, wenn sie durch Digestion mit Bleioxyd von der freien Säure befreit ist, in Auflösung bleibt. Je

unvollkommener die Abscheidung des Natrons war, desto mehr Galle bleibt in diesem Fall in der Flüssigkeit zurück. Dafs das in Lösung Bleibende wirklich Galle ist, erkennt man leicht daran, dafs sie durch verdünnte Schwefelsäure ganz die nämlichen Produkte liefert, wie die Galle selbst, dafs sie durch basisch essigsaures Blei gefällt wird, und nach der Calcination kohlensaures Natron hinterläfst.

Demarçay und Dumas haben durch die Analyse der nicht völlig von allen alkalischen Basen befreiten Gallensäure folgende Resultate erhalten: (Der Stickstoff als Gas bestimmt.)

	I.	II.	III.	Dumas.
Kohlenstoff . .	63,818 —	63,707 —	63,568 —	63,5
Wasserstoff . .	9,054 —	8,821 —	8,854 —	9,3
Stickstoff . . .	3,345 —	3,255 —	—	3,3
Sauerstoff . .	23,779 —	24,217 —	—	23,9.

Vergleicht man diese Zahlen mit denen, welche Kemp, Theyer, Schlosser und Enderlin durch die Analyse der reinen Galle, deren Stickstoffgehalt sie als Ammoniak bestimmten, erhielten, so läfst sich nicht der geringste Zweifel darüber hegen, dafs die Gallensäure (Choleinsäure, Bilifellinsäure) der Ochsengalle eine Materie von ganz constanter Zusammensetzung ist, denn die Analysen wurden mit Galle und Gallensäure zu ganz verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Gegenden angestellt, dafs ferner die Gallensäure die nämlichen Elemente (bis auf den nach einer unvollkommenen Methode bestimmten Stickstoff und eine an die Stelle des Natrons getretene Menge Wasser) in demselben Verhältnifs enthält, wie die organische Verbindung in der Galle selbst.

Behandelt man, wie in der erstbeschriebenen Methode angegeben, eine alkoholische Auflösung von reiner Galle mit verwitterter Oxalsäure, filtrirt das abgesetzte oxalsaure Natron ab und sättigt die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk, so erhält man ein schwach sauer reagirendes Kalksalz der Gallensäure, aus welchem sich durch Zusatz von

kohlensaurem Natron aller Kalk abscheidet, während gallensaures Natron in Auflösung bleibt. Wird diese Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand in absolutem Weingeist gelöst, so bleibt der Ueberschuss von kohlensaurem Natron zurück, das gallensaure Natron löst sich auf; in trocknem Zustande ist dieses Natronsalz von dem Ansehen eines farblosen Gummis, oder eines schwach gelblichen Kolophoniums und besitzt alle Eigenschaften der reinen Galle, es reagirt äusserst schwach alkalisch, giebt mit Essigsäure und essigsaurem Bleioxyd versetzt keinen Niederschlag; mit einer Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd vermischt entsteht ein weifser harzartiger Niederschlag, nach dessen Absonderung die Flüssigkeit eine saure Reaktion besitzt. Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd bewirkt jetzt einen neuen harzartigen Niederschlag. In Alkohol gelöst wird durch eine weingeistige Auflösung von Bleizucker oder Bleiessig kein Niederschlag in dem gallensauren Natron hervorgebracht. Mit salpetersaurem Silberoxid entsteht ein weifser in heifsem Wasser löslicher Niederschlag. Durch Sättigung der wässrigen Lösung mit Kalihydrat wird gallensaures Natron, in Gestalt einer Flüssigkeit von Terpentinconsistenz daraus abgeschieden. Durch verdünnte Mineralsäure entsteht eine Trübung und es setzen sich ölartige Tropfen ab, die bei Ueberschuss von Säure wieder verschwinden. Der einzige Unterschied dieses Salzes und der Galle beruht darauf, dafs die letztere in der Kälte durch Zusatz von verdünnten Mineralsäuren nicht getrübt wird und erst bei gelinder Digestion Gallensäure absetzt, die übrigens in beiden Fällen einerlei Eigenschaften zeigt. Es kann nach diesem Verhalten nicht bezweifelt werden, dafs die Galle die Natronverbindung einer organischen Säure ist, die von der Basis abscheidbar und wieder mit Natron zu einem der Galle vollkommen gleichen Salze, verbindbar ist.

Saures gallensaures Natron. Gallenstoff nach Berzelius's älterer, Bilifellinsäure mit einem Ueberschufs von Bilin nach seiner neuesten Ansicht. Befreit man eine Auflösung von Galle in ab-

solutem Alkohol durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser von dem Farbstoff, filtrirt sodann ab und setzt der klaren Flüssigkeit Schwefelsäure zu, die mit ihrem halben Volum Wasser verdünnt ist, so scheidet sich der überschüssige Baryt, so wie schwefelsaures Natron aus. Wird die freie Schwefelsäure durch etwas kohlensaures Bleioxyd und das hierbei gelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt, und die Flüssigkeit abgedampft, so bleibt eine geruchlose, kaum gelbliche Masse, von dem Geschmack der Galle, die durch Behandlung mit Aether von den eingemengten fetten Säuren befreit werden kann. Sie zieht an der Luft Feuchtigkeit an, löst sich leicht und in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol, nicht in Aether; die wässrige Auflösung röthet Lakmus. (Berzelius.) Nach der Calcination hinterläfst sie eine stark alkalische Asche. Wird die alkoholische Auflösung der reinen Galle, genau nach der Vorschrift von Berzelius, durch Schwefelsäure von den dadurch fällbaren Basen befreit, sodann mit kohlensaurem Natron gesättigt, eingetrocknet und mit Alkohol behandelt, so löst dieser eine Natronverbindung auf, welche in ihren Eigenschaften identisch mit der reinen Galle ist; ihre Auflösung wird durch Essigsäure und überschüssige Salzsäure nicht getrübt; sie liefert 11,5 Asche, welche 11,13 kohlensaures Natron und 0,37 Kochsalz enthält. Durch die Elementaranalyse wurden erhalten:

	Kemp:		
Kohlenstoff	58,80	—	60,38
Wasserstoff	8,51	—	8,74
Stickstoff	3,40	—	3,74
Sauerstoff, Natron, Kochsalz	29,29	—	27,14.

Die Zahlen in den obigen Analysen beweisen, dafs die reine Galle durch ihre Behandlung mit Schwefelsäure keine andere Veränderung erfährt, als dafs ein Theil der Basis abgeschieden

wird. Mit Natron wieder verbunden, wird die ursprüngliche Zusammensetzung wiederhergestellt.

Behandelt man die wässrige Auflösung des nach Berzelius dargestellten sauren gallensauren Natrons mit Bleioxyd, so backt dieſs pflasterartig zusammen, die frei vorhandene Säure verbindet sich mit dem Bleioxyd, während etwas gallensaures Bleioxyd und neutrales gallensaures Natron, nämlich Galle mit allen ihren Eigenschaften, gelöst bleibt. Dieſs geht daraus hervor, daſs basisch essigsaures Bleioxyd alle bitter schmeckende Substanz vollständig daraus fällt. (Enderlin.) Berzelius, dem die Eigenschaft der reinen Galle, durch Bleiessig aus der wässrigen Auflösung ausgefällt zu werden, unbekannt war, hielt den in Lösung bleibenden Körper für eine eigenthümliche Substanz, die er mit *Bilin* bezeichnet, allein dieses Bilin besitzt keine Eigenschaft, die es von der reinen Galle unterscheidet.

Durch die Einwirkung von Mineralsäuren auf Gallensäure entstehen mehrere Zersetzungsprodukte, nämlich Choloidinsäure, Taurin und Ammoniak, von denen die beiden ersteren von Demarçay einer Analyse unterworfen worden sind. Durch die Einwirkung von kaustischem Kali auf Gallensäure zerfällt sie in Ammoniak, Kohlensäure und Cholsäure.

Die Zusammensetzung der Choloidinsäure und der Cholinsäure *) ist nach der Analyse folgende:

	Choloidinsäure.			Cholinsäure.	
				Dumas.	Dumas.
Kohlenstoff	73,522	73,301	73,156	73,3	68,5
Wasserstoff	9,577	9,511	9,477	9,7	9,7
Sauerstoff	26,901	27,188	27,367	27,0	21,8.

Wenn man, gestützt auf die Analysen der Galle und die Analysen der Choleinsäure, so wie ihrer Zersetzungsprodukte durch Säuren und Alkalien, eine Entwickelung dieser Metamorphosen versucht, so erhält man als den nächsten Aus-

*) Die hier Cholinsäure benannte Substanz bezeichnete Demarçay mit *Cholsäure*, ein Name, welcher der von L. Gmelin entdeckten Säure vorbehalten bleiben muſs.

druck der Zusammensetzung der wasserhaltigen Choleinsäure die Formel $C_{76}\ H_{132}\ N_4\ O_{22}$.

Zieht man von dieser Formel die Elemente ab

von Taurin . . .	$C_4\ H_{14}\ N_2\ O_{10}$	$-\ C_4\ H_{20}\ N_4\ O_{10}$,
und Ammoniak . .	$H_6\ N_2$	

so gelangt man zur Formel d. Choloidinsäure $C_{72}\ H_{112}\ O_{12}$.

Werden von den Elementen der Choleinsäure die Elemente von 2 Atomen Kohlensäure und 2 Aeq. Ammoniak hinweggenommen, so bleibt eine Formel, welche mit der Zusammensetzung der Cholinsäure sehr nahe übereinstimmt. Hiernach berechnet wäre die theoretische Zusammensetzung dieser Körper folgende:

	Gallensäure. (Choleinsäure.) $C_{76}\ H_{132}\ N_4\ O_{22}$.		Choloidinsäure. $C_{72}\ H_{112}\ O_{12}$.		Cholinsäure. $C_{74}\ H_{120}\ O_{18}$.
Kohlenstoff	63,24	—	74,4	—	68,9
Wasserstoff	8,97	—	9,4	—	9,2
Stickstoff	3,86	—	0,0	—	0,0
Sauerstoff	23,95	—	26,2	—	21,9.

Bezeichnen wir die Formel der Gallensäure mit Ch und nehmen wir an, dafs in der Galle die doppelte Anzahl der Elemente der Gallensäure verbunden ist mit 3 Atomen Natron, so würde sie in 100 Theilen 6,66 Procent Natron enthalten müssen; Kemp erhielt 6,53 Procent Natron, eine Uebereinstimmung, die in dieser Art von Versuchen kaum gröfser seyn kann.

Wenn nach Berzelius bei der Metamorphose der reinen Galle durch Salzsäure, die Einwirkung der Säure unvollständig ist oder über den Punkt hinaus fortgesetzt wird, wo sich die Choloidinsäure abgesetzt hat, so erzeugen sich mehrere Zwischenprodukte, welche sehr unvollständig bekannt sind.

Behandelt man nämlich die durch Kochen der Salzsäure mit reiner Galle dargestellte Materie (Choloidinsäure) mit Weingeist von 0,84 spez. Gewicht, so löst sich zuweilen nicht Alles auf;

sondern es bleibt ein harzähnlicher Körper, der sich schwierig in kochendem Alkohol löst und sich daraus in Gestalt eines weissen erdigen Pulvers absetzt. Berzelius nennt diesen Körper Dyslysin (von δυς schwer und λυσις Lösung).

Sättigt man die alkoholische Lösung (der Choloidinsäure) mit Ammoniak und dampft ab, so scheidet sich während der Verdunstung eine harzartige Masse ab, von welcher noch mehr zurückbleibt, wenn die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet und in Wasser wieder aufgenommen wird.

Die wässrige Lösung, die man in letzterem Fall erhält, giebt mit Salzsäure weifse Flocken, welche sich allmählig sammeln und zu einem festen Körper zusammen backen, welcher hart und zerreiblich ist. Diese Substanz schmilzt über 100° zu einer klaren Masse, welche nach dem Erkalten hart und durchscheinend, dem Colophonium ähnlich ist; mit Wasser gekocht wird sie darin pechartig, weich und giebt eine trübe, schwach bitter schmekkende Lösung, welche sauer reagirt. In Alkohol ist dieser Körper leicht löslich, eben so in Alkalien; ihre Verbindungen mit den Alkalien werden aus ihrer wässrigen Lösung durch kaustische oder kohlensaure Alkalien vollständig gefällt, sie sind in Alkohol löslich, mit Barytsalzen geben sie einen weifsen pflasterähnlichen Niederschlag. Diesen Körper bezeichnet Berzelius mit *Fellinsäure*, er scheint nichts Anderes, als eine Verbindung oder Gemenge des Folgenden mit unveränderter Gallensäure zu seyn.

Die oben erwähnte harzartige Masse, welche nach dem Verdunsten der ammoniakalischen Lösung der Choloidinsäure der auflösenden Wirkung des Wassers widersteht, zertheilt sich mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu weifsen leichten Flokken, welche mit Wasser gewaschen harzartig, in heifsem Wasser weich und knetbar werden. Eine Auflösung dieser Substanz in Alkohol giebt bei Zusatz von Kalilauge eine in Wasser und

Alkohol lösliche Verbindung, welche Barytsalze fällt. Der Hauptunterschied von dieser Substanz, welche Berzelius *Cholinsäure* nennt, von der vorhergehenden, besteht darin, dafs sie in kohlensauren Alkalien aufquillt, ohne sich darin oder nachher in Wasser zu lösen.

Die gereinigte Galle giebt, mit Barytwasser, oder mit Chlorbarium und Ammoniak vermischt, keinen Niederschlag, zum Beweis, dafs keiner der beiden soeben beschriebenen Körper darin fertig gebildet vorhanden ist.

Cholsäure von L. Gmelin. Vertheilt man den Niederschlag, den man durch Bleizucker in der wässrigen Lösung des weingeistigen Gallenextraktes erhält, in Wasser und destillirtem Essig, zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff und dampft die Flüssigkeit ab, so erhält man feine Nadeln von Cholsäure, die man durch neue Krystallisationen reinigt. Aus dem abgeschiedenen Schwefelblei erhält man noch mehr Säure, wenn es mit Weingeist ausgekocht, die Flüssigkeit mit Wasser versetzt, von dem sich abscheidenden harzigen Körper geschieden, zur Krystallisation verdampft wird.

In gereinigtem Zustande stellt die Cholsäure feine weifse Nadeln dar, die beim Pressen zwischen Papier zu schwach seidenglänzenden Blättchen zusammenkleben, von durchdringend süfsem, etwas scharfem Geschmack, die Krystalle lösen sich leicht in Weingeist, sehr schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser; die Auflösungen röthen Lackmus. Die Krystalle schmelzen in höherer Temperatur und liefern bei der trockenen Destillation dickes braunes Oel und eine stark ammoniakalische Flüssigkeit; verbrennt an der Luft mit starkem Horngeruch; wird durch Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure in der Hitze zersetzt, löst sich in kaltem Vitriolöl ohne Farbe und wird durch Wasser daraus wieder gefällt, sie bildet mit Natron ein krystallisirbares Salz.

Nach L. Gmelin fällt die Cholsäure nicht den Bleizucker und mit Bleiessig giebt sie eine Trübung; das cholsaure Ammoniak fällt nach Fromherz und Gugert nicht die Bleisalze; es ist demnach wahrscheinlich, dafs die Cholsäure nicht fertig gebildet in der Galle enthalten, sondern ein Zersetzungsprodukt der Gallensäure ist; durch ihren Stickstoffgehalt unterscheidet sie sich wesentlich von der Cholinsäure Demarçay's.

Berzelius versetzte eine Auflösung des Alkoholextraktes der Galle in Wasser mit kohlensaurem Kali und liefs einige Stunden lang kochen, dampfte sodann ab, bis sich durch Concentration der Flüssigkeit auf ihrer Oberfläche die (veränderte) Galle wieder abschied, gofs die farblose alkalische Flüssigkeit davon ab, löste das Abgeschiedene in Wasser und fällte mit Essigsäure, wo sich ein weifser Niederschlag absetzte, der eine glänzende aus feinen Krystallen zusammengewebte Masse darstellte, die alle Eigenschaften von Gmelin's Cholsäure besafsen.

Cholansäure. Eine durch langes Aufbewahren faul und halb flüssig gewordene Galle, mit Aether von allen darin löslichen Stoffen befreit, sodann in Alkohol gelöst und mit Barytwasser entfärbt, lieferte nach der Entfernung des Alkohols einen blafsgelben Rückstand, der sich in Wasser löste. Diese Auflösung gab mit Essigsäure versetzt einen pflasterartigen Niederschlag, der von kaustischem Ammoniak leicht aufgenommen wurde.

Die ammoniakalische Lösung läfst mit 100 Theilen Wasser verdünnt, nach längerem Kochen einen weifsen Niederschlag fallen. Löst man diesen Niederschlag in Ammoniak und setzt dieser Flüssigkeit Chlorbarium hinzu, so schlägt sich ein weifses unlösliches Barytsalz nieder, welches mit kohlensaurem Natron gekocht kohlensauren Baryt und ein lösliches Natronsalz liefert. Durch Zusatz von Salzsäure zu der Auflösung dieses Natronsalzes erhält man einen weifsen, flockigen, nicht zusammen backen-

den Körper, welcher die Haupteigenschaften der von Demarçay beschriebenen Choloidinsäure besitzt. Berzelius nennt diese Substanz *Cholansäure.**)

Fellansäure. Die Lösung des Ammoniaksalzes, welches durch Kochen den weifsen Niederschlag fallen liefs, giebt mit Salzsäure einen pflasterartigen Niederschlag, der mit Aether und Wasser behandelt ein weifses Pulver zurücklafst, was saure Eigenschaften besitzt. Berzelius bezeichnet diese Substanz mit *Fellansäure.* Die ausgezeichnete Eigenschaft dieser Fellansäure ist, dafs sie mit Baryt ein Salz bildet, was in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter auflöslich ist und daraus, so wie aus heifsem Alkohol beim Erkalten in klaren farblosen Prismen anschiefst. Die Ausdrücke *Bilinsäure, Fellinsäure, Cholinsäure, Fellansäure, Cholansäure* beziehen sich nicht auf eigenthümliche wohl charakterisirte Körper, sondern sind nur gewählt worden zur Bezeichnung gewisser Veränderungen, welche die organische Substanz der Galle durch Zersetzung erlitten hat.

Die gelbgrüne oder schmutziggrüne Substanz, von welcher die Farbe der Galle abhängig ist, läfst sich, wie schon erwähnt, durch einfache Behandlung mit Knochenkohle hinwegnehmen, zum Beweis, dafs sie zur Zusammensetzung der Natronverbindung nicht gehört.

Das wichtigste Resultat einiger neuen Versuche, die ich in dem Obigen niedergelegt habe, besteht darin, dafs die Galle durch basisch essigsaures Bleioxyd vollständig gefällt wird, dafs also kein neutraler durch Bleisalze unfällbarer Stoff, *kein Bilin,* in der Auflösung zurückbleibt. Der pflasterartige Niederschlag, der unter diesen Umständen entsteht, ist nicht ganz unlöslich im Wasser, seine Löslichkeit wird erhöht durch das essigsaure Natron, was in Auflösung bleibt. Filtrirt man z. B. den durch

*) Diese Substanz ist in ihrem Verhalten durchaus verschieden von Demarçay's *Cholsäure,* die Seite 10 als *Cholinsäure* beschrieben wurde.

Zusatz von Bleiessig zu Galle entstehenden Niederschlag ab, schlägt das überschüssige Bleisalz durch Schwefelwasserstoff nieder, und dampft zur Trockene ab, so bleibt essigsaures Natron, was eine kleine Quantität Schwefelsäure enthält. Setzt man nun zu einer Auflösung dieses Rückstandes etwas reine Galle zu, so wird diese Flüssigkeit durch Bleiessig nicht niedergeschlagen, obwohl die Galle, ohne das essigsaure Salz, leicht und vollkommen fällbar ist. Wenn die von den Basen vollkommen befreite Gallensäure in ihrer wässrigen Auflösung mit Bleioxyd digerirt wird, so bleibt nur eine kleine Menge Bleisalz, aber kein Bilin in der Flüssigkeit zurück.

Analysen des Bluts verschiedener Rinder;

von *E. J. W. von Baumhauer.*

Bei den folgenden Analysen habe ich den von Berzelius angegebenen Weg befolgt, da mir derselbe am zweckmäfsigsten zu seyn schien, um ein einigermaafsen sicheres Resultat zu erlangen. Dafs nichts desto weniger eine Analyse des Bluts, wie dieselbe auch ausgeführt werden mag, stets sehr ungenau seyn wird, ergiebt sich leicht, wenn man erwägt, dafs nur ein sehr kleiner Theil der Blutbestandtheile in ihrem Verhalten genau bekannt sind und dafs sich vielleicht noch viele Stoffe in dem Blut befinden, die man darin nicht nachweisen kann, weil sie noch nicht entdeckt sind. Umgekehrt lassen viele einen Stoff, das Globulin namentlich, dessen Bestehen selbst nicht gut nachgewiesen ist, unter den Blutbestandtheilen eine Hauptrolle spielen.

Von einer anderen Substanz, dem *Hämatin*, ist, wie ich selbst erfahren habe, eine genaue quantitative Bestimmung unmöglich, da man auf keine Weise dasselbe so aus dem Blutku-

chen ausziehen kann, dafs dieser farblos zurückbliebe; in der Bestimmung dieses Stoffs ist defshalb stets ein Verlust vorauszusetzen.

Es ergiebt sich hieraus, dafs eine Analyse des Bluts, bei den unvollständigen Kenntnissen, die wir gegenwärtig noch von seinen Bestandtheilen besitzen, von geringem Werth ist. Die von mir hier mitgetheilten haben nur in so fern einigen Werth, als aus einer vergleichenden Analyse des Blutes von einem gesunden Rind mit dem Blut von an der Lungensucht leidenden Rindern, das zu verschiedenen Zeitpunkten der Krankheit aufgefangen ist, nachgewiesen werden kann, welche Bestandtheile in dem einen Blut zugenommen und welche sich vermindert haben, um daraus wo möglich auf die Art der Krankheit schliefsen zu können.

Das Blut, welches zu diesen Analysen diente, ist von Professor A. Numan an Herrn Mulder übergeben worden, der mir seine Untersuchung übertrug.

I. Blut, aus der Halsader eines *gesunden* zweijährigen Rindes gelassen, den 23. Juni 1842.

II. Blut, aus der Halsader eines *lungensüchtigen* fünfjährigen Rindes, Mittags am 26. Juni 1842 gelassen, als man am Morgen dieses Tags die ersten Zeichen von Krankheit wahrgenommen hatte.

III. Blut, aus der Halsader eines $2\frac{1}{2}$jährigen *lungensüchtigen* Rindes, in der letzten Periode der Krankheit, 5 Stunden vor dem Tode genommen, am 23. Juni 1842.

In allen drei Blutsorten hatte sich, als sie mir übergeben wurden, der Blutkuchen bereits gebildet, wodurch die Bestimmung des specifischen Gewichts unmöglich wurde.

Nro. 2 war stark entzündet, während Nro. 3 nur mit einer dünnen Entzündungshaut bedeckt war; die Entzündungshaut be-

sals das Eigenthümliche, dafs sie keine glatte Oberfläche zeigte und wie aus vielen speckartigen Geschwulsten zu bestehen schien.

Das *Serum* von I war dunkel roth gefärbt, es wurde aber nach eintägigem Ruhen gelb, indem sich viel Farbstoff auf dem Boden absetzte; es reagirte schwach alkalisch.

Das *Serum* von II hatte die Farbe und Fluidität von warmem Olivenöl und reagirte ebenfalls alkalisch.

Das *Serum* von III war hellroth und reagirte alkalisch.

Die relativen Quantitäten Serum und Blutkuchen wurden bei den drei Blutsorten sogleich nach dem Empfang ausgemittelt.

I.	1281,3 Blut gaben	Serum	627,9
		Blutkuchen	653,4.
II.	1178,2 » »	Serum	282,6
		Blutkuchen	895,6.
III.	776,5 » »	Serum	105,7
		Blutkuchen	670,8.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Serum	49,005	— 23,986	— 13,612
Blutkuchen . . .	50,995	— 76,014	— 86,388.

Das Serum und der serumfreie Blutkuchen wurden auf folgende Weise bestimmt:

Ein gewogenes Stück des in dem Serum schwimmenden Blutkuchens wurde in Scheiben geschnitten; diese wurden zwischen zwei abgewogenen Filtern und öfters erneuertem Filtrirpapier so lange gepreſst, bis kein Serum mehr abflofs. Die Filter wurden alsdann mit dem ausgepreſsten Blutkuchen nach dem Trocknen bei 100° C. gewogen.

I.	7,508 Blutkuchen gaben	Serum 7,187
		Serumfreien Blutkuchen 0,321.
II.	19,950 Blutkuchen gaben	Serum 17,140
		Serumfreien Blutkuchen 2,810.

III. 39,600 Blutkuchen gaben Serum 36,140
Serumfreien Blutkuchen 3,460.

Demnach enthält das Blut in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Serum	97,820	— 89,293	— 92,452
Serumfreien Blutkuchen	2,180	— 10,707	— 7,548.

Diese letzte Bestimmung diente mir bei der ganzen Analyse, um die gefundenen Quantitäten der verschiedenen Stoffe auf 100 Theile Blut zu berechnen. Wir betrachten das Blut nach der Gewinnung als bestehend aus Serum, worin ein wasserfreier Blutkuchen schwimmt, der aus Fibrin, Hämatin, Fett und unorganischen Salzen zusammengesetzt ist.

Obwohl diese Bestimmungsweise noch die einzige bekannte ist, die einigermafsen sichere Resultate verspricht, so ist sie doch noch sehr unvollkommen, da eine genaue Ausführung dieser mechanischen Operationen kaum thunlich ist.

Aus diesem Grunde sind in der Analyse II die Quantitäten aller Materien, die darnach berechnet sind, ungenau, wefshalb ich in der tabellarischen Uebersicht der Blutbestandtheile die Quantitäten dieser Materien für Nro. II nicht angeben werde. Aus derselben Ursache ist auch die Wassermenge in allen Analysen zu klein ausgefallen und der Verlust mufs, wo nicht ganz, doch gröfstentheils in dem Wassergehalt gesucht werden.

I. *Wasser.* — Eine abgewogene Quantität Serum und ebenso eine Quantität serumhaltiger Blutkuchen wurden bei 100° getrocknet und gewogen.

I.	37,37	Serum gaben Wasser	33,213
		feste Materie	4,157.
	39,630	Blutkuchen gaben Wasser . . .	30,070
		feste Materie	9,560.
II.	76,65	Serum gaben Wasser	69,295
		feste Materie	7,355.

	139,80	Blutkuchen gaben Wasser . . .	108,422
		feste Materie	31,378.
III.	19,223	Serum gaben Wasser	17,677
		feste Materie	1,546.
	27,230	Blutkuchen gaben Wasser . . .	22,248
		feste Materie	4,982.

Diefs giebt für 100 Theile Blut:

	I.	II.	III.
Wasser	86,940	— 80,726	— 85,018
Feste Materie . .	13,060	— 19,274	— 14,982.

2. *Fibrin.* — Das Fibrin wurde bestimmt, indem ein gewogenes Stück des serumhaltigen Blutkuchens in einem leinenen Lappen unter Wasser von 30° C. so lange ausgewaschen wurde, bis das oft erneuerte Wasser nicht mehr gefärbt wurde. Das nun ganz weifse Fibrin wurde getrocknet und gewogen.

I.	52,436	Blutkuchen	gaben	0,786	Fibrin.
II.	31,550	»	»	0,767	»
III.	57,616	»	»	1,841	»

Das Fibrin wurde alsdann zur Entfernung des Fetts ein paar Mal mit Alkohol gekocht und dann mit Aether gewaschen.

I.	0,699	Fibrin	gaben	*fettfreies Fibrin*	0,695
				Fett	0,004.
II.	0,713	»	»	*fettfreies Fibrin*	0,682
				Fett	0,031.
III.	1,605	»	»	*fettfreies Fibrin*	1,594
				Fett	0,011.

Das Fibrin wurde endlich verbrannt, um den Gehalt an Salzen auszumitteln.

I.	0,695	fettfreies	Fibrin	gaben	0,003 Asche.
II.	0,682	»	»	»	0,012 »
III.	0,594	»	»	»	0,010 »

Demnach enthält das Blut in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Reines Fibrin	0,756	1,737	2,725
Fett aus Fibrin . . .	0,004	0,080	0,018
Asche des Fibrins . .	0,005	0,031	0,017.

3. *Eiweifs.* — Eine Quantität Serum wurde im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet und gewogen; das getrocknete Serum wurde mit Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit abfiltrirt und die Filtra gut mit Wasser nachgewaschen. Die fast wasserhelle Auflösung des Albumins wurde gekocht, wodurch das Eiweifs gerann; es wurde auf einem Filter gesammelt und die Flüssigkeit verdampft. Das Eiweifs wurde mit Alkohol gekocht und mit Aether gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen; durch's Verbrennen wurde alsdann sein Aschengehalt bestimmt. Die abgedampfte Flüssigkeit hinterliefs einen in Wasser löslichen Extractivstoff nebst einigen Krystallen von Chlornatrium.

Der Theil des trockenen Serums, der in Wasser ungelöst blieb, bestand aus unlöslich gewordenen Salzen, also wahrscheinlich doppelt kohlensauren Salze, die in einfach kohlensaure übergegangen waren und aus Kieselerde. Ihre Quantität wurde, so wie die des durch Alkohol ausgezogenen Fetts, hier in Rechnung gebracht, da sie durch einen besonderen Versuch bestimmt wurden.

I. 2,289 trockenes Serum gaben in Wasser unlösliche Salze 0,084
coagulirtes Eiweifs 1,328
in Wasser löslicher Extractivstoff 0,451
Verlust an Fett . . . . . 0,426.
1,328 Eiweifs gaben Asche . . . . . 0,022.

II. 2,710 trockenes Serum gaben in Wasser unlösliche Salze 0,050
geronnenes Eiweifs 1,910
Extractivstoff 0,430
Verlust an Fett . . . . . 0,320.
1,910 Eiweifs gaben Asche . . . . . 0,023.

III. 1,137 Serum gaben in Wasser unlösliche Salze . 0,034
coagulirtes Eiweifs 0,605
Extractivstoff 0,224
Verlust an Fett . . . . . 0,274.
0,605 Eiweifs gaben Asche . . . . . 0,004.

Diefs giebt auf 100 Theile Blut:

	I.	II.	III.
Reines Eiweifs	6,207	5,965	3,930
Extractivstoff	2,143	1,359	1,464.

4. *Fett* und *Hämatin.* — Eine Quantität bei 100° getrocknetes Serum und eine andere von serumhaltendem Blutkuchen wurden fein zerrieben und zur Abscheidung des Fetts wiederholt mit Aether ausgekocht. Die ätherische Auflösung des Fetts aus dem Blutkuchen war grüngelb, die aus dem Serum fast farblos. Beide setzten beim Verdampfen schuppige Krystalle ab, die das Ansehen von Cholsterin hatten. Die ätherischen Lösungen wurden bei 100° verdampft, getrocknet und gewogen.

I.	4,096	trockenes Serum	gaben 0,006	Fett.
	22,050	» Blutkuchen	» 0,129	»
II.	4,491	» Serum	» 0,053	»
	6,958	» Blutkuchen	» 0,076	»
III.	3,132	» Serum	» 0,012	»
	20,317	« Blutkuchen	» 0,121	»

Diefs entspricht in 100 Theilen Blut:

	I.	II.	III.
Feste und flüssige Fette:	0,015	0,101	0,020.

Zur Bestimmung des Hämatins wurde der durch Aether erschöpfte Blutkuchen wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Alkohol gekocht; die heifs filtrirte Auflösung war braunroth und liefs beim Erkalten weifse Flocken fallen von Fibrin und Albumin, die durch die Schwefelsäure gelöst waren und mit Unrecht von einigen Chemikern als Globulin betrachtet werden. Die Flüs-

sigkeit wurde mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt, wodurch schwefelsaures Ammoniak nebst noch etwas Fibrin und Albumin gefällt und die Farbe der ersteren hellroth wurde. Das Filtrat wurde verdampft, der Rückstand mit Alkohol und Ammoniak ausgezogen und wieder filtrirt. Der Rückstand der nochmals verdampften Flüssigkeit wurde, zur Entfernung von noch anhängendem schwefelsaurem Ammoniak, mit Wasser gewaschen. Die Flüssigkeit enthielt, neben schwefelsaurem Ammoniak, Hämatin *theils gelöst*, theils suspendirt; sie wurde mit Essigsäure angesäuert, mit essigsaurem Baryt gefällt, um das schwefelsaure Ammoniak, das nur schwierig ohne Verlust von Hämatin auszuwaschen war, in essigsaures Salz umzuwandeln, welches letztere Salz beim Trocknen des Hämatins bei 120° C. verflüchtigt wurde.

I. 22,050 trockener Blutkuchen gaben 4,516 Hämatin.
II. 6,958 „ „ „ 0,588 „
III. 20,317 „ „ „ 4,517 „

Diefs giebt für 100 Theile Blut:

	I.	II.	III.
Hämatin	2,519 —	1,441 —	3,292.

5. *Asche des Serums.* — Zu dieser Bestimmung wurde eine bei 100° getrocknete Menge Serum verbrannt.

I. 0,898 Serum gaben 0,054 Asche.
II. 0,725 „ „ 0,058 „
III. 0,647 „ „ 0,056 „

Diefs giebt für 100 Theile Blut:

	I.	II.	III.
Asche	0,654 —	0,685 —	0,643.

Zusammenstellung der Resultate der Analyse des Bluts von einem gesunden und zwei kranken Rindern.

Serum.	I.	II.	III.
Albumin	6,207 —	5,965 —	8,930
Extractivstoff . . .	2,143 —	1,359 —	1,464
Fett	0,015 —	— —	0,020
Asche	0,654 —	0,685 —	0,643.

Serumfreier Blutkuchen.

Fibrin	0,756 —	1,737 —	2,725
Hämatin	2,519 —	1,441 —	3,292
Fett	0,004 —	„ —	0,018
Asche	0,005 —	„ —	0,017
Wasser und Verlust . .	87,697 —	88,813 —	87,891.
	100,000 —	100,000 —	100,000.

Ueber einige neue Schwefelverbindungen;

von Prof. *W. C. Zeise.*

(Auszug aus einem, 1842 zu Stockholm in der Versammlung skandinavischer Naturforscher gehaltenen Vortrage.)

Der Vortrag betraf verschiedene Gegenstände, nämlich 1) die Wirkung, welche zwischen Schwefel und Ammoniak in Aceton stattfindet, und 2) den Körper, welcher aus Schwefelcyanwasserstoff-Schwefelammonium (Ammoniumsulfocyanhydrat) durch ein Eisenoxydsalz entsteht.

Der zuerst angeführte Gegenstand ist ein Theil einer, schon vor ein Paar Jahren begonnenen, sehr verzweigten Untersuchung über die Bildung von Körpern, in welchen Phosphor und Schwefel den Verbindungsgesetzen gehorchen, die sich vorzüglich bei organischen Stoffen äufsern.

Bei dieser Untersuchung war der Verfasser unter anderen zu der Frage geführt worden, wie sich wohl Schwefel und Ammoniak zu einander verhalten möchten, wenn man sie in einer organischen Kohlenstoff-Verbindung, die beide aufzulösen im Stande ist, zusammen brächte. Da nämlich Schwefel allein nicht auf Ammoniak wirkt oder dasselbe zersetzt, und da der letztere

Fall hier zu erwarten war, so liefs sich vermuthen, dafs dabei gleichzeitig auch eine, in jener Beziehung lehrreiche Umsetzung der Elemente des organischen Stoffs stattfinden werde. Der Verfasser hat hierher gehörige Versuche mit Aceton, Alkohol und mit Aether angestellt, aber vorzüglich mit dem ersteren.

Setzt man reinen, angemessen fein geriebenen und getrockneten Schwefel zu reinem, namentlich sorgfältig ausgewaschenen, Aceton, das mit trocknem Ammoniakgas gesättigt worden ist, so löst er sich in bedeutender Menge auf zu einer klaren grünen Flüssigkeit, die bald braungelb wird und darauf caffeebraun. Sie bleibt alkalisch, selbst bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses an Schwefel. Wird dann das Einleiten von Ammoniak unter wiederholtem Zusatz von Schwefel fortgesetzt, so erhält man zuletzt eine röthlich braune, sehr stark gefärbte, dickflüssige, stark alkalisch reagirende Masse, die einen schwefelwasserstoffähnlichen und sehr widrigen Geruch besitzt. Die Wirkung ist von einer sehr bemerkbaren Wärme-Entwickelung begleitet, und sie geschieht ohne Entwickelung einer Gasart, namentlich Stickgas. Das Ammoniak wird nämlich hier so zersetzt, dafs sich der Stickstoff und Wasserstoff desselben zwischen dem Schwefel, so wie dem Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff des Acetons theilt, wodurch dann verschiedene neue Stoffe entstehen. Aber die Produkte der Metamorphose werden natürlicherweise durch ungleiche Wärmegrade auf verschiedene Weise verändert. Der Verfasser hat die höchst verwickelte Reihe von Metamorphosen, welche hier stattfinden, zu verfolgen gesucht. Vorzüglich hat er Versuche angestellt über das Verhalten des ursprünglichen Produkts in gewöhnlicher Temperatur beim Erhitzen bis zu + 50°, + 50° bis + 95°, + 95° bis + 120°, + 120° bis 200°, und endlich bis zu 275°. Diese Art zu untersuchen ist bekanntlich im Allgemeinen sehr einladend, aber zugleich auch sehr beschwerlich und ermüdend; über die gegenwärtige Untersuchung gilt beides im hohen Grade,

und zum Theil aus diesem Grunde war sie noch weit von ihrer Vollendung entfernt. Dafs sich dessen ungeachtet der Verfasser die Freiheit nahm ihrer zu erwähnen, hat seinen Grund in der Absicht, theils Bemerkungen zu ihrer Förderung zu veranlassen, theils auch Andere zur Theilnahme an ihrer Fortsetzung zu gewinnen.

Das ursprüngliche (auf die angeführte Weise erhaltene) Produkt löst sich vollständig in Alkohol und in Aceton, aber Aether läfst davon eine braune, harzähnliche Masse zurück. Aus dem braunen ätherischen Auszuge kann durch Wasser ein eigenthümlicher gelbgefärbter Körper abgeschieden werden, den der Verfasser *Thakceton* nennt. Besser wurde derselbe auf folgende Weise erhalten: Man neutralisirt jenes Produkt mit einer ätherischen Auflösung von Oxalsäure, scheidet die Flüssigkeit von dem gefällten Gemenge von oxalsaurem Ammoniak und einigen eigenthümlichen harzartigen Körpern, behandelt sie dann mit Wasser und darauf den wässrigen Auszug mit ein wenig schwefelsaurem Kalk, um den Rest von oxalsaurem Ammoniak daraus abzuscheiden. Dann verdunstet man ihn, verdünnt den Rückstand mit Alkohol, filtrirt und verdunstet die auf diese Weise von schwefelsaurem Ammoniak befreite Flüssigkeit über Schwefelsäure.

Das Thakceton wird auf diese Weise in Gestalt einer bräunlich gelben, firnifsartigen Masse erhalten, und es kann unter keinerlei Umständen zum Krystallisiren gebracht werden. Beim Erhitzen wird es zerstört und dabei liefert es unter starkem Aufblähen Ammoniumsulfhydrat und ein dunkelbraunes Oel, welches einen dem sogenannten Hirschhornöl sehr ähnlichen Geruch besitzt, unter Zurücklassung einer grofsen Menge von einer stickstoffhaltigen und zugleich schwefelhaltigen Kohle. Das Thakceton löst sich reichlich in Wasser auf und giebt damit eine sehr farbereiche Flüssigkeit; auch wird es von Alkohol und Aether aufgenommen, aber von dem letzteren ziemlich

spärlich. Gegen Probefarben verhält es sich neutral. Eine Auflösung davon wird weder durch neutrales noch durch basisches essigsaures Bleioxyd gefällt. Eine starke Auflösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelbweifsen Niederschlag, der beim Erhitzen in der Flüssigkeit braun wird; eine mäfsig verdünnte Auflösung wird nicht dadurch gefällt. Beim Erhitzen mit Kalihydrat giebt es nur Ammoniak.

Setzt man das ursprüngliche Produkt in einem passenden Destillirapparate einer steigenden Wärme aus, so verhält es sich wesentlich folgendermafsen: Bei ungefähr + 50° beginnt eine lebhafte Entwickelung von Ammoniak und Ammoniumsulfhydrat; aufserdem geht bald eine blafsgelbe, dünnflüssige Flüssigkeit über. Wenn die Temperatur auf ungefähr + 95° gestiegen ist, so hat die Entwickelung von Ammoniakgas so gut wie aufgehört. Das Destillat enthält Wasser *), ein wenig Aceton, ein wenig von einem aufgelösten ölartigen Körper, so wie Ammoniak und Ammoniumsulhydrat in grofser Menge.

Zwischen + 95° und + 120° geht nur ein Liquidum über, welches sich in zwei Schichten theilt, von denen die obere braun und ölartig ist, und die untere gelb und wässrig.

In einer Temperatur zwischen + 120° und 200° erhält man, ausser einem braunen dickflüssigen Oel, ein krystallisirtes Sublimat, welches sich theils im Retortenhalse und in dem Vorstofse, theils in der Vorlage ansetzt. Dasselbe besteht aus Ammoniumsulfhydrat und mehreren Stoffen, von denen wenigstens einer von eigenthümlicher Natur ist, welchen der Verfasser *Akcethin* nennt.

Wird die Operation bei gleichmäfsig steigender Erhitzung fortgesetzt, so fängt das braunschwarze Residuum, welches bis

*) In dieser und anderen Beziehungen wird bemerkt, dafs das ursprüngliche Produkt sorgfältig gegen die Hinzukunft von atmosphärischem Wasser geschützt worden war.

dahin im ruhigen Flufs war, an, sich aufzublähen, und liefert unter sehr raschem und sehr bedeutend wachsendem Aufblähen noch ein wenig von flüchtigen Produkten. Wird dann bei ungefähr + 275° die Erhitzung unterbrochen, so hat man nach dem Erkalten eine sehr poröse, spröde, graulich schwarze Masse, die den Coaks nicht unähnlich aussieht.

Laugt man diese Masse nach einander mit Alkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Aether aus (durch welche zusammen ungefähr ¼ davon aufgelöst wird), so bleibt ein schwarzer, pulverförmiger Körper zurück, welchen der Verfasser *Melathin* nennt. In Rücksicht auf die Beschaffenheit des Rückstandes bei anderen Wärmegraden führt der Verfasser an, dafs wenn man die Destillation bei etwa + 200° unterbricht (also ehe das Aufblähen eintritt), und man dann den Rückstand wiederholt mit Aether auszieht, zuletzt ein braunrother Körper zurückbleibt. Behandelt man darauf diesen mit Alkohol, so erhält man eine bräunlich rothe Auflösung, während ein wenig Melathin zurückbleibt. Aus der alkoholischen Auflösung schlägt Wasser einen Körper nieder, der nach dem Trocknen pulverförmig ist und eine tief und rein braunrothe Farbe besitzt. Diesen Körper hat der Verfasser *Therythrin* genannt.

Jene durch Aether erhaltene Auflösung ist dunkelbraun. Unterwirft man sie der Destillation bei einer langsam steigenden Wärme, so erhält man zunächst eine Portion eines so gut wie reinen Aethers, dann eine Portion eines ölhaltigen Aethers, darauf ein braunes Oel, ein wenig Wasser und bei + 170° ein krystallisirtes Sublimat, welches dem gröfsten Theil nach Akcethin ist.

Unterbricht man dann die Destillation bei ungefähr + 200°, und wird der Rückstand auf die angeführte Weise behandelt, so ist das Verhalten im Wesentlichen dasselbe.

Indem man diesen ätherischen Auszug wiederum einer Destillation wie vorher unterwirft, so erhält man eine neue Portion

Akcethin, und aus dem Rückstande mittelst Aethers eine neue Portion Therythrin. Dieses Verhalten wiederholt sich zum wenigsten bei 8 wiederholten Destillationen und darauf folgenden Auslaugungen.

Das Akcethin erhält man am leichtesten rein aus dem Sublimat, welches bei der Destillation jenes ätherischen Auszugs erhalten wird. In dieser Hinsicht braucht man dasselbe nur in möglichst wenigem warmen Alkohol häufig aufzulösen und die Lösung zur Abkühlung und freiwilligen Verdunstung hinzustellen, und das Akcethin schiefst in rhomboedrischen, zuweilen ziemlich grofsen Krystallen an, die man mit Papier abtrocknet und durch Umkrystallisationen reinigt.

Das so erhaltene Akcethin besitzt eine rein gelbe Farbe und die Krystalle sind gewöhnlich durchsichtig und stark glänzend. Es ist so gut wie geruchlos, schmilzt bei ungefähr + 150° zu einem klaren, dünnflüssigen, schwefelgelben Körper, der in noch höherer Temperatur röthlichbraun und dickflüssig wird, aber beim Erkalten zu einer rein gelben, strahlig krystallinischen Masse erstarrt. In wenig stärkerer Hitze giebt es einen gelblichen Dampf und bald darauf ist alles sublimirt, ohne die geringste Spur von Zerstörung und ohne erkennbare Ausscheidung von Wasser, in Gestalt eines gelben krystallinischen Körpers, der sich in jeder Beziehung verhält, wie das auf nassem Wege krystallisirte Akcethin. Nur wenn der Dampf durch ein sehr stark erhitztes Stück von dem Retortenhalse geleitet wird, so kommt Ammoniumsulfhydrat zum Vorschein, während sich eine kohlige Masse ansetzt. Bringt man es in eine Spiritusflamme, so schmilzt es zu einer schwarzbraunen Masse, ohne vorher deutlich in Brand zu gerathen. Mit starker Kalilauge giebt es erst im Kochen Ammoniak. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure lösen es ohne sichtbare Veränderung und ungefähr in dem Verhältnisse auf, wie Wasser. Dasselbe geschieht mit mäfsig verdünnter Salpetersäure in gewöhnlicher

Temperatur. Beim Erwärmen wird es durch dieselbe zerstört unter Abscheidung schwefelartiger Flocken, und durch fortgesetztes Kochen mit starker Salpetersäure wird eine sehr schwefelsäurehaltige Flüssigkeit erhalten.

Das Akcethin ist etwas schwerauflöslich in Wasser, löslicher in Aether, und noch mehr in Alkohol und Aceton. Die Auflösungen sind gelb und wirken nur auf rothes Lakmuspapier schwach alkalisch. Selbst die wässrige Auflösung kann lange Zeit gekocht werden ohne das geringste Merkmahl von Zerstörung und durch geeignete Eindampfung erhält man gewöhnlich auch hier das Akcethin sehr gut angeschossen. Bleisalze, so wie Eisenoxydulsalze und Eisenoxydsalze, für sich oder mit einander gemengt, bewirken weder einen Niederschlag noch eine Farbenveränderung in einer wässrigen Auflösung des reinen Akcethins. Salpetersaures oder schwefelsaures Silberoxyd bewirken dagegen, wenn man sie zu einer starken Auflösung von Akcethin setzt, augenblicklich einen sehr reichlichen, voluminösen, blafsgelben Niederschlag, der im Verlauf von 5 bis 10 Minuten zu einem schneeweifsen Pulver zusammenfällt. Dieser Niederschlag entsteht in einer verdünnten Auflösung erst nach einigem Stehen.

Der braunrothe Körper (das *Therythrin*) welcher auf die oben angeführte Weise erhalten wurde, ist fast unauflöslich in Wasser. Reiner, namentlich wasser- und alkoholfreier Aether, löst auch nur unbedeutend davon auf. In Alkohol, Aceton und Schwefelkohlenstoff ist er dagegen reichlich auflöslich. Auch löst er sich reichlich und ohne sichtbare Zerstörung sowohl in concentrirter Schwefelsäure als auch in starker Kalilauge. Die Auflösungen sind bläulich roth, und wiewohl sich fast alle hier abgehandelten Stoffe durch einen hohen Grad von Farbe-Reichthum auszeichnen, so ist dies doch im vorzüglichen Grade bei dem Therythrin der Fall. Die alkoholische Auflösung giebt durch völlige Eintrocknung eine dunkelrothe, harzige, spröde Masse,

und das Therythrin hat unter keinerlei Umständen eine Neigung zum Krystallisiren gezeigt. Eine alkoholische Auflösung des Therythrins wird nicht durch essigsaures Bleioxyd gefällt, aber sie giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen dunkelrothen Niederschlag. Beim Erhitzen in einer Retorte bis etwas über + 100° schmilzt es harzartig und es wird dann in starker Hitze zerstört, wobei es eine geringe Menge eines braunen, übelriechenden Oels und Ammoniumsulfhydrat giebt, und eine stark glänzende, äufserst schwer verbrennliche Kohle zurückläfst.

Jener schwarze Körper (das Melathin) ist ganz unauflöslich in Wasser; auch wird er (wie die Darstellungs-Methode ausweist) nicht merklich von Alkohol, Aceton, Aether und Schwefelkohlenstoff aufgelöst. Salzsäure wirkt nicht darauf. Aber mit concentrirter Schwefelsäure giebt er eine sehr braun gefärbte Flüssigkeit, aus der Wasser braune Flocken abscheidet. Durch Digestion mit höchst concentrirter Salpetersäure erhält man eine ebenfalls braun gefärbte Auflösung, aus der Wasser einen reichlichen, bräunlichen, flockigen Niederschlag abscheidet, der die Flüssigkeit braun gefärbt übrig läfst. Eine starke Kalilauge verräth selbst nach anhaltendem Kochen mit dem Melathin nur äusserst schwache Spuren von Schwefelkalium. Aber beim Erhizzen mit Kalihydrat bis zum starken Glühen bildet sich eine grofse Menge Ammoniak, und der Rückstand ist reich an Schwefelkalium. Für sich giebt das Melathin bei der trocknen Destillation, ohne während der Erhitzung zu schmelzen, nur Spuren von einem ölartigen Körper, aber eine sehr grofse Menge Gas, welches viel Schwefelwasserstoffgas enthält, und als Rückstand eine kohlige Masse.

Das Melathin ist sehr schwer verbrennlich, selbst mit chlorsaurem und salpetersaurem Kali. Durch Verbrennung mit einer angemessenen Quantität von chlorsaurem Kali und einem Zusatz

von kohlensaurem Kali liefert es eine grofse Menge von schwefelsaurem Kali.

In Betreff der braun gefärbten Körper, die fast überall bei diesen Versuchen in grofser Menge die übrigen begleiten, beschränkte sich der Verfasser darauf, zu bemerken, dafs er aus dem ursprünglichen Produkt einen davon nach folgender Methode ausgezogen habe: Er neutralisirte das Produkt (wie für die Abscheidung des Akcethins) zunächst mit einer Auflösung von Oxalsäure in Aether, zog die abgeschiedene dunkelbraune Auflösung gehörig mit Wasser aus, löste die zurückbleibende, pechartige Masse in Aether, und wiederholte die Behandlung mit Wasser, laugte den Rückstand mit Alkohol aus (der einen schwarzen Körper unaufgelöst zurückliefs) und trocknete die alkoholische Lösung in verdünnter Luft über Schwefelsäure ein. Den Rückstand löste er dann in Aether auf und trocknete die erhaltene Lösung auf dieselbe Weise ein. Die Absicht bei diesen Eintrocknungen war, so viel wie möglich einen anhängenden ölartigen flüchtigen Körper abzuscheiden, ohne eine Temperatur, die eine Zerstörung veranlassen konnte.

Aus dem durch Destillation bis zu + 200° behandelten Produkt (was folglich unter anderen eine Portion Akcethin gegeben hatte) hat er auf folgende Weise einen braungefärbten Körper abgeschieden: Die durch Behandlung des Rückstandes mit Aether erhaltene braune Auflösung wurde mit Wasser behandelt, welches unter anderen das rückständige Akcethin wegschaffte. Der Rückstand wurde wieder in Aether aufgelöst und die Lösung, um das rückständige flüchtige Oel daraus so viel wie möglich zu entfernen, zunächst durch gelinde Erhitzung eingedampft und nachher im Vacuo über Schwefelsäure.

Diese beiden aus dem ursprünglichen Produkt auf die angeführte Weise erhaltenen braunen Körper sind unauflöslich in Wasser, aber auflöslich sowohl in Aether, als auch in Alkohol und in Aceton. Sie haben sich bei keiner Gelegenheit deutlich

krystallisirbar gezeigt. Es versteht sich von selbst, dafs sie beim Erhitzen zerstört werden.

Der Niederschlag, welcher durch Neutralisirung des ursprünglichen Produkts durch eine ätherische Auflösung der Oxalsäure erhalten wird, enthält einen Körper, der sich sehr ähnlich dem verhält, welcher oben unter dem Namen Therythrin angeführt wurde. Dem gröfsten Theil nach wurde er von dem mit ausgefällten oxalsauren Ammoniak durch Ausziehen mit Alkohol und Fällen mit Wasser befreit.

Aus dem zwischen + 120° und + 180° erhaltenen, braunen, öl- und theerartigen Destillat hat der Verfasser, so viel es möglich war, einen bestimmten Stoff nach folgender Methode erhalten: Es wurde in Aether aufgelöst, die filtrirte Lösung mit Alkohol versetzt, und dann zu wiederholten Malen durch Zusammenschütteln mit Wasser behandelt. Die erhaltene gelbe Auflösung von Akcethin und mehreren anderen Stoffen in dem wasser- und etwas ätherhaltigen Alkohol wurde von der zurückbleibenden, stark alkalisch reagirenden Aetherlösung getrennt, diese durch eine Lösung der Qxalsäure in Aether neutralisirt, und das dadurch sich Ausscheidende abfiltrirt. Das Filtrat wurde wiederum mit mehreren Portionen Wasser geschüttelt, bis es keine gelbe Farbe mehr dabei annahm. Die übrige braune Auflösung in Aether wurde dann ein paar Tage lang mit geschmolzenem und nach dem Erkalten grobzerstossenen Chlorcalcium bei Seite gestellt, und dabei angemessen oft umgeschüttelt. Die dann wieder abfiltrirte Flüssigkeit wurde darauf der Destillation bei einer langsam steigenden Hitze unterworfen. Nachdem angenommen werden konnte, dafs aller Aether davon übergegangen war, wurde das besonders aufgesammelt, was dann in Gestalt einer bräunlich gelben, klaren, ölartigen Flüssigkeit bei einer Temperatur zwischen + 140° und + 150° überging, bei welcher letzten Temperatur nämlich ein

trübes, braunes Oel überzudestilliren anfing, welches Merkmahle einer zerstörenden Wirkung in dem Rückstande zeigte.

Der also erhaltene bräunlich gelbe, ölartige Körper hat im höchsten Grade den besonders widrigen Geruch, mit dem man beständig bei diesen Untersuchungen zu kämpfen hat, je nachdem jenes Oel in gröfserer oder geringerer Menge die Bildung der meisten übrigen hierher gehörigen Stoffe begleitet. Der Verfasser hat diesem Körper den Namen *Elathin* gegeben.

Er ist leichter als Wasser und unauflöslich darin. Auf gewöhnliche Weise kann man ihn nicht destilliren, ohne dafs er nicht eine partielle Zerstörung erleidet. Er verbrennt mit stark rufsender Flamme und mit dem Geruch nach schwefliger Säure, aber er ist nicht leicht entzündbar. Beim Zusammenschütteln und Stehen mit einer starken wässrigen Auflösung von Kali liefert er eine Flüssigkeit, die ziemlich reich an Schwefelkalium ist. Mit einer Auflösung von Kali in Alkohol bildet er anfangs eine klare Auflösung, die nachher einen weifsen, salzartigen Körper absetzt und darauf einen Gehalt an Schwefelkalium erkennen läfst.

Versuche mit dem ursprünglichen Produkte in verschiedenen anderen Richtungen, als den hier erwähnten, haben dem Verfasser noch mehrere verschiedene und, wie es scheint, neue Stoffe geliefert, und unter denselben einen schwefelhaltigen, indifferenten, in Wasser unauflöslichen Körper von indigoblauer Farbe, aber es ist ihm bis jetzt nicht möglich geworden, die Umstände, welche zu seiner Bildung erforderlich sind, festzustellen.

Dafs der Verfasser nicht annimmt, dafs alle die angeführten Stoffe durch die von ihm bis jetzt angewandten Bereitungsmethoden im vollkommen reinen Zustande erhalten worden seyen, glaubt er an mehreren Stellen in dem Vortrage genugsam angedeutet zu haben, namentlich gilt dies von dem Akcethin, welches er auf keinerlei Weise von einem etwas flüchtigen und,

besonders beim Erhitzen, leicht zersetzbaren Körper vollkommen zu befreien im Stande war.

Auch glaubt der Verfasser bemerken zu müssen, dafs er, wie nur Jemand, die Meinung habe, dafs solche Produkte nur erst dann ihre richtige Bedeutung bekommen, wenn ihre stöchiometrische Beschaffenheit und die Art, nach welcher sie sich mit dieser übereinstimmend aus einander entwickeln, bekannt ist. Aber es sey nun, dafs diese Untersuchungen bestätigen werden, was die Eigenschaften der angeführten Stoffe anzudeuten scheinen, nämlich dafs sie von eigenthümlicher Natur sind, oder ob sie dahin führen werden, sie im Wesentlichen als mit bereits bekannten Produkten für einerlei zu erklären, so wird doch das hier Vorgetragene über die Umstände, unter denen sie entstehen, seinen Werth behalten.

Dafs er schon jetzt etwas von dieser unvollendeten Untersuchung mittheilte, hat, wie bereits bemerkt ist, insbesondere den Zweck, wo möglich Mitarbeiter dafür zu gewinnen.

Was das Akcethin insbesondere anbetrifft, so erinnern einige von seinen Verhältnissen an einen von Gay-Lussac aus Schwefelwasserstoff und Cyan hervorgebrachten, späterhin von Völckel untersuchten Körper; inzwischen ist das Akcethin doch sehr verschieden davon, allein schon dadurch, dafs es keineswegs zu den leicht zerstörbaren Stoffen gehört.

Der Verfasser betrachtet dasselbe als den merkwürdigsten von den hier angeführten Stoffen, und da er mit gutem Grunde annehmen zu können glaubt, dafs er ihn in dem Zustande erhalten habe, um die Mühe zu lohnen, ihn einer gründlichen stöchiometrischen Untersuchung zu unterwerfen, so bedauert er es, noch keine dafür hinreichende Menge erhalten zu haben.

In Rücksicht auf die hier gebrauchten Benennungen, so wünscht der Verfasser, sie zum Theil nur als Laboratoriums-Namen zu betrachten, oder als Benennungen, welche er während der Untersuchung als zweckmäfsig fand. Inzwischen

will er nicht in Abrede stellen, dafs es, wiewohl er natürlicherweise die Wichtigkeit rationeller Namen in der Chemie erkennt, ihm doch in manchen Fällen nützlich erscheine, auch Namen zu haben, die von irgend einer Meinung über die Zusammensetzungsweise des bezeichneten Stoffs unabhängig sind.

Ueber das Verhalten zwischen Ammoniak und Schwefel in Alkohol oder in Aether hatte der Verfasser nur wenige Erfahrungen gesammelt. Er beschränkt sich daher darauf, mitzutheilen, dafs durch die Auflösung in Alkohol sich Wirkungen zeigen, welche zu einer fortgesetzten Untersuchung einladen, während dies nicht mit der Auflösung in Aether der Fall zu seyn scheine.

Bekanntlich hat der Verfasser schon vor mehreren Jahren das Verhalten zwischen Schwefelkohlenstoff und Ammoniak in einer Auflösung in Alkohol untersucht, und dabei gezeigt, dafs dieses Verhalten sehr verschieden von dem ist, welches zwischen Kalihydrat und einer Auflösung von Schwefelkohlenstoff in Alkohol stattfindet, wodurch man aus diesen Stoffen des Verfassers *xanthogensaures Kali* ($KO + C_6 H_{10} S_4 O$ oder $KO, CS_2 + C_4 H_{10} O + CS_2$) erhält, in welchem sich ein Theil der Elemente des Alkohols befindet, — während man dagegen aus Ammoniak und Schwefelkohlenstoff in Alkohol als Hauptprodukt des Verfassers *Sulfocyanwasserstoff-Schwefelammonium* (Ammonium-Schwefelcyanhydrat $= N_2 H_8 S + Cy_2 S_2 H_2$) erhält, was nur durch eine Wechselwirkung zwischen den Bestandtheilen des Ammoniaks und des Schwefelkohlenstoffs entsteht.

Der Verfasser hat ferner in jener älteren Arbeit, etwas über einen ungefärbten, krystallinischen Körper angeführt, welchen er dadurch erhielt, dafs er ein Eisenoxydsalz mit überschüssiger Säure zu einer Auflösung des Schwefelcyanwasserstoff-Schwefelammoniums setzte. Später hat er gefunden, dafs derselbe Körper noch besser durch Hülfe von Chlorwasser erhalten wird. Dieser weifse, krystallinische, durch passende Ein-

wirkung von Chlor auf jenes Salz hervorgebrachte Körper war, wie bereits angeführt wurde, der Gegenstand des zweiten Theils von dem Vortrage des Verfassers. Aber da er bald an einem anderen Orte über diesen und über gewisse andere nahe damit vorwandte Stoffe ausführlich zu handeln denkt, so beschränkte er sich fast nur darauf, die elementare Zusammensetzung desselben anzuführen, welche nach den von ihm darüber angestellten Versuchen $= C_2 N_3 H_4 S_4$ ist.

Chemische Untersuchung der organischen Basen im Steinkohlen-Theeröl;

von Dr. *August Wilhelm Hofmann.*

Von den mannichfaltigen, ölartigen Flüssigkeiten, welche bei der Zerstörung organischer Körper durch die Wärme gebildet werden, sind die Theeröle des Holzes und der Steinkohle bis jetzt am sorgfältigsten untersucht worden. Die Kenntnisse, welche wir diesen Untersuchungen verdanken, sind jedoch keineswegs vollständig zu nennen; wir besitzen bis jetzt nur eine verhältnifsmäfsig geringe Anzahl Elementaranalysen von den vielen Verbindungen, welche der trocknen Destillation ihre Entstehung verdanken. Ohne die Kenntnifs aber der Zusammensetzung einer Verbindung müssen die mannichfaltigen Bezüge, in denen sie zu andern Körpergruppen steht, vollkommen verhüllt bleiben und ein guter Theil des wissenschaftlichen Interesses geht verloren. Nach dieser Richtung hin steht daher der Forschung noch ein weites Gebiet offen.

Vor etwa zehn Jahren veröffentlichte Runge*) eine um-

*) Poggend. Annal. Bd. XXXI pag. 65 und 513 und Bd. XXXII pag. 308 u. 328.

fassende Reihe interessanter Untersuchungen über das *Oel des Steinkohlentheers*. Er entdeckte in demselben nicht weniger als *sechs* verschiedene Körper, welche er mit folgenden, von hervorstechenden Eigenschaften und Abstammung hergeleiteten Namen bezeichnet: *Kyanol, Leukol, Pyrrol, Karbolsäure, Rosolsäure, Brunolsäure.* Die ersten drei besitzen basische Eigenschaften, die drei übrigen sind saurer oder wenigstens elektrovegativer Natur.

Von diesen Körpern sind nun die Karbolsäure, das Kyanol und Leukol vorzugsweise interessant; auch wurden sie, besonders die beiden ersten, von Runge viel umständlicher und genauer studirt, als die übrigen. Von keinem derselben aber war die elementare Zusammensetzung bekannt, bis vor Kurzem Laurent*) die Karbolsäure unter dem Namen *Phenylhydrat* analysirt und durch das Studium ihrer Zersetzungsproducte zum Ausgangspunkt einer merkwürdigen Reihe von Verbindungen gemacht hat.

Es erschien mir nicht uninteressant, auch die beiden basischen Stoffe, das Kyanol und Leukol, zum Gegenstande einer erneuten Untersuchung zu machen, namentlich aber die elementare Zusammensetzung dieser Körper zu ermitteln.

Darstellung der Basen.

Das Steinkohlentheeröl, dessen ich mich bei meiner Untersuchung bediente, war in der Asphaltfabrik des Herrn Dr. Ernst Sell in Offenbach a. M. dargestellt worden. Der rohe, aus belgischen Gasanstalten bezogene Steinkohlentheer, wird in grossen eisernen Retorten der Destillation unterworfen. Es geht eine reichliche Menge der verschiedensten Oele über; in der Retorte bleibt eine schwarze, zähe Flüssigkeit zurück, welche beim Erkalten zu einer glänzenden, elastischen Masse erstarrt.

*) Annal. de Chim. et Phys. Ser. III. Tom. III. pag. 195.

Die Oele, welche in der ersten Periode destilliren, sind *leichter* als Wasser, später kommen *schwerere*, welche sich mit ihnen mischen, die zuletzt übergehenden gestehen gewöhnlich nach kurzer Zeit, indem sich *Naphtalin* in enormen Quantitäten ausscheidet. Im Laufe der Destillation entwickelt sich fortwährend *Ammoniak*, welches gröfstentheils in dem Destillate sich löst. Sämmtliche übergegangenen Oele wurden unter Zusatz von etwas Schwefelsäure von neuem der Destillation unterworfen, um auf diese Weise den gröfsten Theil des Ammoniaks zu entfernen. Sobald die *leichteren* Oele, welche zur Auflösung des Caoutschuks dienen, übergegangen waren, wurde die Vorlage gewechselt, um die schweren Oele besonders aufzufangen. Auch jetzt noch setzten diese letzteren eine reichliche Menge Naphtalin ab.

In diesem schweren Oele nun sind die Runge'schen *Basen*, wie ich mich bald durch einige Präliminarversuche überzeugt hatte, vorzugsweise enthalten.

Ich ging im Anfang bei der Darstellung denselben Weg, den Runge bei seiner Untersuchung betreten hat; allein diese Methode ist aufserordentlich langwierig, es ist des Destillirens kein Ende, und ich glaube fast, dafs diese Umständlichkeit, welche von der Wiederdarstellung abschreckte, der Grund gewesen ist, dafs diese Körper lange Zeit nicht in so hohem Grade beachtet worden sind, als sie es ihren Eigenschaften und ihrem chemischen Verhalten nach gewifs verdient hätten.

Die Methode, zu welcher ich nach einigen Versuchen im Kleinen gelangte, war ziemlich einfach. Ich leitete einen Strom gasförmiger Chlorwasserstoffsäure in das Theeröl, bis es die Säure, welche im Anfang begierig verschluckt ward, nicht mehr absorbirte. Indem ich nunmehr das Oel mit Wasser schüttelte, lösten sich die chlorwasserstoffsauren Verbindungen der basischen Oele, so wie etwas Chlorammonium in demselben auf. Die rothe, wässrige Flüssigkeit wurde, sobald sie sich von dem un-

gelösten Oele, welches zu Boden sinkt, geschieden hatte, mittelst eines Hebers getrennt und auf freiem Feuer so lange abgedampft, bis sich aus der Flüssigkeit stechende Dämpfe entwickelten, welche eine Zersetzung der in Lösung befindlichen Körper andeuteten. Ich filtrirte sorgfältigst, um alles unverbundene Oel, welches dem Wasser nur mechanisch beigemengt war und sich während des Concentrirens in Tropfen ausgeschieden hatte, vollständig zu entfernen, und zersetzte die klare Lösung mittelst Kalilauge. Sogleich schieden sich in der ganzen Flüssigkeit Tropfen aus, welche sich nach und nach zu einer dunkelbraunen Oelschichte von unerträglichem Geruch auf der Oberfläche vereinigten.

Dieses braune Oel ist ein Gemenge von *Kyanol* und *Leukol*. Es enthält ferner noch eine kleine Menge *Ammoniak* und *harzartiger Materien*, welche sich durch den Einfluſs der Luft auf die Basen bilden, endlich Spuren eines flüchtigen, dem Oele den widerlichen Geruch ertheilenden Körpers (vielleicht Runge's *Pyrrol?*), dessen ich aber bis jetzt noch nicht habhaft werden konnte.

Denselben Weg mit einigen Abänderungen habe ich bei der Darstellung im Groſsen eingeschlagen. Mein Freund Ernst Sell hatte mir zu diesem Behufe mit zuvorkommender Bereitwilligkeit sein Laboratorium zur Verfügung gestellt; ohne seine gütige Unterstützung wäre es mir überhaupt kaum möglich gewesen, diese Untersuchung zu machen.

Es würde umständlich gewesen seyn, groſse Mengen von Oel mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure zu sättigen; ich lieſs daher 500 bis 600 Kilogramme Steinkohlentheeröl in groſsen gläsernen Ballons mit roher, concentrirter Salzsäure heftig schütteln. Nach 12 Stunden hatte sich die Flüssigkeit geschieden, das ungelöste Oel schwamm auf der salzsauren Lösung. Sie wurde mit dem Heber getrennt und auf's Neue mit frischem Oele

geschüttelt. Auf diese Weise wurde allmählich eine ziemlich concentrirte Lösung der chlorwasserstoffsauren Verbindungen der Basen erhalten. Um die Basen selbst abzuscheiden, wurde diese Lösung, nachdem sie durch Tücher und graues Löschpapier filtrirt worden war, in einem grofsen kupfernen Destillirapparate mit einem Ueberschufs von Kalkmilch gemischt und bei starkem Feuer und gut geleiteter Abkühlung destillirt. Während des Mischens wird die Masse sehr heifs und es entwickelt sich eine Menge wahrhaft betäubender Dämpfe aus der Retorte, weshalb man sich beeilen mufs, den Helm gut zu schliefsen, um jedem Verluste vorzubeugen.

Bei dieser Destillation ging nun im Anfang eine milchweifse Flüssigkeit über, auf welcher Tropfen eines braunschwarzen Oeles schwammen von demselben Geruch, der sich bei dem Füllen der Retorte entwickelte. Die milchige Flüssigkeit wurde beim Vermischen mit Chlorwasserstoffsäure klar und lieferte nach dem Concentriren, durch Zusatz von Kalilauge, Oeltropfen von demselben, erwähnten Geruch.

Im Verlaufe der Operation verringerte sich dieser eigenthümliche Geruch auffallend, und nachdem etwa die Hälfte der in dem Destillirapparate befindlichen Flüssigkeit übergegangen war, verschwand er vollständig und das Destillat besafs nunmehr einen durchaus verschiedenen, nicht so unangenehmen Geruch, der entfernt an Bittermandelöl erinnerte. Die wässrige Flüssigkeit, obschon trübe, enthielt gleichwohl nur Spuren aufgelösten Oeles. Da es nicht schwer einzusehen war, dafs das jetzt übergehende Oel ein von dem früheren durchaus verschiedener Körper war, so wechselte ich in dieser Periode die Vorlage.

Die auf diese Weise gewonnenen basischen Flüssigkeiten enthielten noch eine gewisse Menge fremder Oele, welche der chlorwasserstoffsauren Auflösung mechanisch durch's Filter ge-

folgt und beim Destilliren mit übergegangen waren. Von ihrer Gegenwart überzeugte ich mich leicht durch Auflösung der Basen in Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure. Stets blieb hierbei eine kleine Menge fremden Oeles zurück, selbst wenn die wieder ausgeschiedenen Basen wiederholt in Säuren gelöst wurden. Die Abscheidung dieses fremden Oeles gelang aber leicht, wenn ich die Basen in Aether löste und verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure zusetzte. Sie verbanden sich in diesem Falle mit den Säuren, während alle nichtbasischen Oele im Aether aufgelöst blieben.

Die saure Lösung der Basen, von der ätherischen Oellösung auf's Sorgfältigste getrennt, wurde nunmehr mit concentrirter Kalilauge oder Kalihydrat zersetzt. Kohlensaures Kali oder Natron, welches die Abscheidung ebenfalls bewirkt, ist zu vermeiden, weil mit der entweichenden Kohlensäure eine Menge Oeldämpfe sich verflüchtigen. Bei der Zersetzung mittelst Kali, welche man am besten in einem engen hohen Cylinder vornimmt, steigt das Oel in der Regel als eine vollkommen homogene Schichte auf die Oberfläche, wo man es mit der Pipette wegnehmen kann. Bisweilen jedoch scheidet es sich in Form ausserordentlich kleiner Tröpfchen aus, welche als Gerinnsel die ganze Flüssigkeit erfüllen und sich hartnäckig zu vereinigen weigern. In diesem Falle bewirkt man die Vereinigung dadurch, dafs man der Flüssigkeit etwas Kochsalz zusetzt und sie einige Tage in einer mäfsigen Temperatur sich selbst überläfst. Hilft auch diefs nicht, so bleibt nichts Anderes übrig, als entweder durch Stücke von Kalihydrat, die man hinein wirft, alles Wasser zu entfernen, oder den ganzen Brei mit Wasser von Neuem zu destilliren, wobei sich das Oel in Tropfen auf dem Destillate sammelt.

Ich erhielt auf diese Weise nicht ganz 2 Kilogramme roher Basen, die nicht unbeträchtliche Menge des im Wasser gelösten Oeles mit eingerechnet. Indessen mufs bemerkt werden, dafs

das Steinkohlentheeröl auf dem angegebenen Wege keineswegs vollkommen erschöpft wurde. Es standen mir unbegränzte Mengen von diesem Oele zu Gebote und es war in dieser Beziehung nicht nöthig, grofse Sorgfalt auf Ausziehung des ganzen Gehaltes zu verwenden. Bei Versuchen im Kleinen erhielt ich verhältnifsmäfsig viel mehr, indessen dürfte das Oel, welches ich untersuchte, nach einer approximativen Schätzung kaum mehr, als 1 Procent basischer Oele enthalten.

Trennung des Kyanols und Leukols.

Auch bei der Trennung der beiden Basen bin ich gleich Anfangs von Runge's Weg abgewichen. Die Beobachtungen, welche ich bei der Destillation des chlorwasserstoffsauren Oelauszugs mit Kalk gemacht hatte, führten mich ziemlich schnell zu einer sicheren und leichten Scheidung.

Als ein charakteristisches Kennzeichen des Kyanols hat Runge das Verhalten desselben gegen eine Auflösung von *Chlorkalk* angegeben, welche in Berührung mit der *kleinsten* Menge dieses Körpers schnell eine reiche, veilchenblaue Farbe annimmt. Diese Reaction, auf welche ich später zurückkomme, wird von Leukol nicht hervorgebracht. Indem ich die beiden Hälften meines Destillates auf diese Weise prüfte, zeigte sich, dafs die erste sehr reich an Kyanol seyn mufste, während die letztere keine Spur davon enthielt, indem sie sich mit Chlorkalklösung nicht im mindesten färbte.

Diese Versuche berechtigten mich zu der Erwartung, dafs sich beide Basen durch Destillation von einander würden trennen lassen. Ich unterwarf daher das Kyanol enthaltende Oel einer erneuten Destillation, indem ich die Vorlage wechselte, sobald ein Tropfen des übergehenden Oeles mit Chlorkalklösung keine blaue Färbung mehr hervorbrachte. Diefs war der Fall, als etwa vier Fünftheile des Oeles destillirt waren. Das Destillat hatte

den mehrfach erwähnten penetranten Geruch in hohem Grade und besafs eine dunkelgelbe Farbe, indem stets eine kleine Quantität der bereits erwähnten braunen Materie, welche die rohen Basen immer begleitet, an den Wänden der Retorte emporstieg und mit überging.

Ich liefs nunmehr das gelbe Oel einige Tage in einem verschlossenen Glascylinder mit seinem gleichen Gewichte geschmolzenen Kalihydrates in Berührung, wodurch sich am Boden des Gefäfses eine Schichte wässeriger Kalilösung bildete. Das entwässerte Oel wurde vorsichtig mit einer trockenen Pipette abgenommen und in einem Strom durch Schwefelsäure getrockneten Wasserstoffgases rasch destillirt. Das Destillat fing ich in drei verschiedenen Fractionen auf. Das erste Viertheil mochte noch etwas Wasser, möglicher Weise auch Spuren von Ammoniak enthalten; das letzte Viertel war schwach gelblich gefärbt, seine letzten Antheile besafsen die Eigenschaft, Chlorkalklösung blau zu färben, in geringerem Grade. Was zwischen beiden überging, stellte eine völlig farblose, prachtvoll irisirende Flüssigkeit dar.

Da in Fällen, wie der vorliegende, nur Beständigkeit der analytischen Resultate über die Reinheit eines Körpers entscheiden kann, so verbrannte ich eine Probe meines Destillates mit Kupferoxyd und destillirte alsdann den übrigen Theil von Neuem; eine gegen das Ende dieser neuen Destillation übergegangene Portion wurde ebenfalls mit Kupferoxyd verbrannt. Die Resultate beider Analysen, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde, stimmten vollkommen mit einander überein. Den mittleren Antheil des bei der zweiten Rectification übergegangenen Oeles betrachtete ich demnach als *reines Kyanol*.

Der bei der Darstellung der rohen Basen zuletzt übergegangene Theil, welcher, wie bemerkt wurde, die blaue Reaction mit Chlorkalklösung nicht hervorbrachte, wurde auf ähnliche Weise

entwässert und im Wasserstoffstrome zwei Mal destillirt. Der mittlere Theil des letzten Destillates bildete eine nicht sehr unangenehm riechende Flüssigkeit, fast farblos, mit einem Stich in's Gelbliche und von ausserordentlichem Lichtbrechungsvermögen. Ich verbrannte sie mit Kupferoxyd. Die Resultate, welche ich erhielt, stimmten mit den Ergebnissen einiger weiteren Analysen, welche mit sehr verschiedenen Fractionen mehrfach wiederholter Destillationen dieses Oeles angestellt wurden. Die schwach gefärbte Flüssigkeit konnte demnach als *reines Leukol* betrachtet werden.

Die beschriebene Trennungsmethode beruht auf der ungleichen Flüchtigkeit der beiden Basen. Demselben Umstande ist es zuzuschreiben, dafs man sehr ungleiche relative Mengen der beiden Oele erhält, je nachdem man verschiedene Fractionen des schweren Steinkohlentheeröls zur Darstellung anwendet. Herr Dr. Fabian von Feilitzsch, welcher sich ebenfalls einige Zeit mit diesem Gegenstande beschäftigt hat, erhielt durch Behandlung eines Oeles, welches aus derselben Quelle stammte, wie das meinige, *reines Leukol,* dem keine Spur von Kyanol beigemengt war. Aus diesem Oele hatte sich eine nicht unbeträchtliche Menge von *Anthracen* (*Paranaphtalin*) abgesetzt, was hinlänglich darauf hinweist, dafs es der letzten Periode der Destillation angehören mufste. Ich habe diesen Versuch später wiederholt, indem ich die ganz zuletzt übergehende Portion einer sehr grofsen Menge Theeröls, welche Herr Dr. Sell destilliren liefs, besonders auffing und untersuchte. Dieses Oel, welches beim Erkalten zu einer festen Masse von Naphtalin erstarrte, enthielt ebenfalls *nur* Leukol. In ähnlicher Weise habe ich das Oel, welches unmittelbar auf die leichten Kohlenwasserstoffe folgte, für sich untersucht. Dasselbe war zwar nicht frei von Leukol, allein es enthielt eine unverhältnifsmäfsig gröfsere Menge Kyanols. — Im Allgemeinen aber ist das Leukol in dem Oele, wel-

ches ich untersuchte, vorherrschend; seine Menge mag wohl das Doppelte des vorhandenen Kyanols betragen.

Die beschriebene Trennungsmethode ist vollkommen ausreichend, um sich die beiden Basen rein zu verschaffen; sie ist mit dem einzigen Uebelstande behaftet, dafs man eine nicht unbeträchtliche Menge Oels, welche in der Mitte zwischen den ersten und letzten Antheilen destillirt, nicht in Kyanol und Leukol zu trennen vermag. Bei genauerem Studium der Salze fand ich indessen einige Thatsachen, welche noch eine weitere Scheidung, überhaupt eine noch einfachere Darstellungsweise möglich machten. Ich komme weiter unten hierauf zurück.

I. Kyanol.

a) Zusammensetzung desselben.

Ich stelle die Analyse dieses Körpers voran, weil sie für den Gang aller späteren Versuche entscheidend war. Die Bereitungsweise des zu den Analysen verwendeten Oeles ist bereits oben angegeben worden.

I. 0,4631 Grm. Kyanol gaben: 1,302 Grm. Kohlensäure, 0,3185 Grm. Wasser. II. 0,2807 Grm. Kyanol, 0,789 Grm. Kohlensäure, 0,197 Grm. Wasser.

Ich unterliefs es, den Stickstoff dieses Oeles zu bestimmen, indem ich von der Voraussetzung ausging, dafs dasselbe, gleich den übrigen flüchtigen organischen Basen, *Nicotin, Conïin, Chinoïlin* und *Sinnamin* keinen Sauerstoff enthalte, eine Voraussetzung, welche die Folge hinlänglich bestätigte.

Die erwähnten, analytischen Resultate entsprechen folgenden Procenten:

	I.		II.
Kohle	77,316	—	77,298
Wasserstoff . . .	7,642	—	7,798
Stickstoff . . .	15,042	—	14,904
	100,000	—	100,000.

Diese Zahlen führen zu der Formel C_{12} H_{14} N_2, deren berechnete Werthe mit den gefundenen hinlänglich übereinstimmen.

		Zusammensetzung in Procenten. Theorie.	Mittel d. Versuche.
12 At. Kohle *) . .	910,248	— 77,491	— 77,307
14 At. Wasserstoff .	87,36	— 7,437	— 7,720
2 At. Stickstoff . .	177,04	— 15,072	— 14,973
	1174,648	— 100,000	— 100,000.

Um die aufgestellte Formel zu controlliren, wurde die Doppelverbindung des chlorwasserstoffsauren Kyanols mit Platinchlorid dargestellt und ihr Platingehalt bestimmt. Das Salz, welches zu den beiden Bestimmungen diente, war schön krystallisirt und aus verschiedenen Fractionen Kyanols bereitet worden. Ich trocknete es bei 100°, bei welcher Temperatur einige hygroskopische Feuchtigkeit entwich.

I. 0,5573 Grm. Kyanolplatinchlorid gaben: 0,1833 Grm. = 32,890 Platin, II. 0,8083 Grm. Kyanolplatinchlorid gaben: 0,2658 Grm. = 32,883 Platin.

Aus diesen Versuchen ergeben sich folgende Werthe für das Atomgewicht des Kyanols:

I. II.
1176,45 — 1177,248,

welche mit dem berechneten 1174,648 so nahe als möglich übereinstimmen.

Nun hat vor einiger Zeit Fritzsche**) bei seiner Untersuchung über die Einwirkung der Alkalien auf *Indigoblau* eine Säure, die *Anthranilsäure*, entdeckt, welche der Destillation unterworfen in Kohlensäure und eine ölartige Basis zerfällt, die er

*) Kohlenstoffaequivalent = 75,854.

**) Bullet. scient. de St. Pétersb. T. VII. Nro. 12 und T. VIII.

unter dem Namen *Anilin* beschrieb. Erdmann*) wies darauf hin, dafs dieser Körper höchst wahrscheinlich mit dem schon vor Jahren von Unverdorben**) bei der trockenen Destillation des Indigos entdeckten *Krystallin* identisch sey. Ganz vor Kurzem endlich erhielt Zinin***) auf eine höchst merkwürdige Weise, durch die Einwirkung des Schwefelammoniums auf die Verbindungen der Untersalpetersäure mit mehreren Kohlenwasserstoffen, verschiedene organische Basen, von denen eine, das *Benzidam*, wie er sie nennt, von Fritzsche†) wiederum als identisch mit dem *Anilin* erkannt wurde.

Die Resultate, welche die genannten Chemiker bei der Analyse des *Anilins* und *Benzidams* erhielten, stimmen sehr nahe mit den von mir für die Zusammensetzung des *Kyanols* gefundenen Zahlen überein, und haben beide zu derselben Formel C_{12} H_{14} N_2 geführt.

Zur Uebersicht diene folgende Zusammenstellung der arithmetischen Mittel unserer Versuchszahlen mit den aus der Formel berechneten Procenten:

	Anilin.	Benzidam.	Kyanol.	Formel: C_{12} H_{14} N_2.
Kohle .	77,782	77,826	77,307	77,491
Wasserstoff	7,54	7,615	7,720	7,437
Stickstoff	14,83	14,84	14,973	15,072
	100,152	100,281	100,000	100,000.

Fritzsche hat das Atomgewicht des Anilins durch die Analyse des oxalsauren und chlorwasserstoffsauren Salzes controllirt. Zinin dagegen bediente sich zu diesem Zwecke ebenfalls des Platindoppelsalzes.

*) Erdmann's Journ. B. XX. p. 457.

**) Poggend. Annal. B. VIII. p. 397.

***) Bullet. scient. de St. Pétersb. T. X. Nro. 18.

†) Bullet. scient. de St. Pétersb. T. X. Nro. 18.

	Benzidamplatinchlorid.		Kyanolplatinchlorid.
Mittel gef. Platinprocente	32,501	—	32,886
Abgeleitete Atomgewichte	1221,33	—	1176,849
Theoretisches Atomgewicht		1174,648.	

Die in die Augen fallende Uebereinstimmung dieser Zahlen machte die Identität des *Kyanols* mit dem unter den Namen Krystallin, Anilin, Benzidam, beschriebenen Körper in hohem Grade wahrscheinlich. Die Beschreibung der Eigenschaften des Kyanols, wie sie theils von Runge, theils von mir beobachtet wurden, die Vergleichung derselben mit denen des Krystallins, Anilins, Benzidams, sowie die Analysen mehrerer Kyanolverbindungen, wird, hoffe ich, auch den letzten Zweifel in dieser Beziehung entfernen.

b) Eigenschaften des Kyanols.

Das Kyanol, nur durch Destillation geschieden, hat noch nicht den höchsten Grad von Reinheit erlangt. Es enthält noch Spuren eines flüchtigen Körpers, welcher ihm einen höchst penetranten widerlichen Geruch ertheilt. Seine Menge ist so gering, dafs er auf die Analyse keinen Einflufs hat; ich kenne ihn bis jetzt nur dem Geruch nach. Wird die Basis an Oxalsäure gebunden und aus dem mehrmals in absolutem Alkohol umkrystallisirten Salze wieder ausgeschieden, so ist dieser Geruch vollkommen verschwunden. Alle im Folgenden enthaltenen Angaben beziehen sich, wenn nichts Besonderes bemerkt ist, auf Kyanol, welches aus dem Oxalate abgeschieden worden war.

Auf diesem Wege erhalten, stellt die Basis eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, von ölartiger Beschaffenheit, schwachem, angenehmem Weingeruche und aromatischem, brennendem Geschmack. Sie erstarrt weder bei einer Temperatur von — 20° C., noch büfst sie etwas von ihrer Leichtbeweglichkeit ein. Sie ist in hohem Grade flüchtig und verdampft bei allen Temperaturen; der Oelfleck, welchen sie auf Papier erzeugt,

ist schon nach einigen Augenblicken verschwunden. Sie siedet bei 182° C. Da nach Fritzsche der Siedpunkt des Anilins bei 228° liegt, so habe ich den Versuch sorgfältigst zu verschiedenen Malen wiederholt. Ich erhielt das Kyanol Viertelstunden lang im Sieden, ohne zu einem anderen Resultate zu gelangen. Zinin hat den Siedepunkt des *Benzidams* nicht angegeben. — Mit einem brennenden Körper berührt, entzündet sich das Oel und brennt mit glänzender Flamme unter reichlicher Ausscheidung von Kohle.

Das farblose Kyanol wird an der Luft schnell gelb, braun und verwandelt sich endlich in einen dunkeln, harzartigen Körper. Bei hohen Temperaturen scheint diese Veränderung sich noch schneller zu vollenden, weshalb es zweckmäfsig ist, dasselbe in einem Strom von Wasserstoffgas oder Kohlensäure, mit welch' letzterer es sich nicht verbindet, zu destilliren. Bei rascher Destillation über freiem Feuer kann es jedoch auch ohne diese Vorsicht farblos erhalten werden.

Das Kyanol ist schwerer, als Wasser; sein specifisches Gewicht ist 1,020 bei einer Temperatur von 16° C. Fritzsche hat das des Anlins zu 1,028 gefunden; das specifische Gewicht des Benzidams ist von Zinin nicht bestimmt worden. Das nur durch Destillation gereinigte Kyanol ist merkwürdiger Weise etwas leichter, als Wasser.

Mit *Aether* und *Alkohol* läfst sich das Kyanol in jedem Verhältnisse mischen, eben so mit *Methyloxydhydrat, Aceton, Aldehyd, Schwefelkohlenstoff, fetten* und *ätherischen Oelen*. Auch von *Wasser* wird es in kleiner Menge aufgenommen, sowie es seinerseits wieder etwas Wasser auflöst. Aether entzieht dem Wasser das aufgelöste Oel. Ebenso scheidet es sich durch Zusatz von reinen oder kohlensauren Alkalien, von Chlornatrium und schwefelsaurer Bittererde ab.

In seinem Verhalten gegen Wasser unterscheidet sich das

aus oxalsaurem Salze dargestellte Kyanol auf eine sehr auffallende Weise von dem nur durch Destillation gereinigten. Diefs Letztere löst sich in ausserordentlicher Menge im Wasser und nimmt ebenfalls eine sehr grofse Quantität Wassers auf. In Folge einer Andeutung von Berzelius*) beabsichtigte ich, die Quantität Wasser zu bestimmen, welche das Kyanol bei gewöhnlicher Temperatur aufnimmt, um zu sehen, ob die Base vielleicht ein Hydrat $C_{12} H_{14} N_2 + H_2 O$ bilde. Zu diesem Versuche wurde nur durch Destillation gereinigtes Kyanol angewendet, da ich zu jener Zeit das reinere noch nicht kannte. Zu dem Ende wurde das Oel mit einem Ueberschusse von Wasser gemischt. Nach einigen Tagen, bei einer Temperatur von 12° C., hatte sich die Flüssigkeit in zwei klare Schichten getrennt, von denen die untere eine Lösung von Kyanol in Wasser war, während die obere wasserhaltiges Oel enthielt. Sie wurde sorgfältig mit einer Pipette abgehoben und mit Kupferoxyd verbrannt.

0,3918 Grm. wasserhaltiges Kyanol gaben: 0,7528 Grm. Kohlensäure, 0,3154 Grm. Wasser.

Dieser Analyse entsprechen folgende Procente:

Kohle	52,838
Wasserstoff . .	8,944.

In 100 Theilen wasserhaltigem Kyanol sind mithin 30 Theile Wasser enthalten, oder 100 Theile wasserfreier Basis vereinigen sich bei 12° C. mit 45 Theilen, also beinah ihrem halben Gewichte Wassers.

Der Formel $C_{12} H_{14} N_2 + H_2 O$ entsprechen folgende Procente:

Kohle	70,719
Wasserstoff . . .	7,756

oder 8,7 pCt. Wasser.

*) Jahresbericht XXI. p. 375.

Die Basis nahm also bei 12° beiläufig dreimal so viel Wasser auf, als einem einfachen Hydrate entspricht. Uebrigens ist dieser Versuch für die Nichtexistenz eines solchen Hydrates keineswegs entscheidend, da das ganz reine Kyanol, wie bemerkt, eine viel geringere Menge Wasser löst.

Nicht unerwähnt kann ich ferner folgende Verschiedenheit im Verhalten des reinen und riechenden Kyanols lassen. Ersteres löst sich in Wasser um so mehr, je höher die Temperatur; eine siedend gesättigte Auflösung wird beim Erkalten milchweifs, indem sich das Oel ausscheidet. Das Kyanol dagegen, welches noch den riechenden Körper enthält, zeigt eine ganz ähnliche Anomalie, wie sie Geiger beim Conlin beobachtet hat. Eine kalt gesättigte Lösung des Oels in Wasser, oder des Wassers in Oel, trübt sich schon beim Erwärmen mit der Hand. Diese Trübung vermehrt sich mit der Erhöhung der Temperatur; im Augenblick, wo die Flüssigkeit in's Sieden geräth, scheidet sie sich vollständig in zwei Schichten, von denen die untere vorzugsweise Wasser, die obere vorzugsweise Oel ist. — Eine ähnliche Erscheinung zeigt die Auflösung der riechenden Base in Wasser, wenn man Schwefelsäure oder Oxalsäure allmählich in kleinen Mengen zusetzt; das Oel scheidet sich sogleich in Tropfen ab; erst wenn die Säure im Ueberschusse vorhanden ist, wird die Flüssigkeit wieder klar. Das reine Kyanol zeigt diese Erscheinung nicht.

Die Basis besitzt weder für sich, noch in wässeriger Lösung, die mindeste Reaction auf Curcuma oder geröthetes Lackmuspapier. Dagegen färbt die wässerige Lösung das violette Pigment der Georgine deutlich grün. — Ein mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteter Glasstab hüllt sich in weifse Nebel, wenn er über Kyanol gehalten wird. Ebenso verhält sich Salpetersäure, obwohl in geringerem Grade.

Aehnlich den ätherischen Oelen löst die Basis *Schwefel* und

zwar beim Erwärmen in ausserordentlicher Menge. Beim Erkalten schiefst er daraus in glänzenden Prismen wieder an. Auch *Phosphor* wird, obwohl weniger, aufgelöst, nicht aber *Arsenik*. Ferner löst sie *Camphor* und *Colophonium*, *Copal* dagegen kann unter dem Oele geschmolzen werden, ohne dafs es etwas davon aufnimmt. *Coautschuk* wird nur wenig von Kyanol angegriffen, selbst beim Sieden. — Es coagulirt *Eiweifs* ähnlich der Karbolsäure.

Das Licht wird von Kyanol stark zerstreut und gebrochen, sein Brechungsexponent, durch Messung der kleinsten Ablenkung bestimmt, ist 1,577.

Die Base ist ein sehr schlechter Leiter der Elektricität, wenn ihr überhaupt diese Eigenschaft zukommt. Ein elektrischer Strom, von 4 Paaren einer sehr kräftigen Bunsen'schen Säule erzeugt, vermochte keine Zersetzung hervorzubringen, obgleich die Platinspitzen bei der Berührung unter der Flüssigkeit erglühten. Eine sehr empfindliche Multiplicatornadel, welche gleichzeitig in den Kreis des elektrischen Stromes gebracht worden war, wurde nicht über 3° aus der Gleichgewichtslage entfernt, selbst als man durch geeignetes Unterbrechen und Schliefsen des Drahtes ein Maximum der Ablenkung hervorzubringen suchte. Destillirtes Wasser brachte unter denselben Umständen einen Ausschlag von 80° hervor.

Was die physiologischen Wirkungen des Kyanols anlangt, so erwähnt Runge, dafs er Blutegel durch Einsenkung in Kyanolwasser getödtet habe. Ich versuchte seine Wirkung auf den Organismus an gröfseren Thieren. Einem Kaninchen wurde etwa 0,5 Grm. Oel mit dreimal so viel Wasser in den Schlund gespritzt; das Thier bekam heftige klonische Krämpfe, denen nach einigen Minuten sehr erschwertes und verlangsamtes Athmen und eine vollständige Erlahmung aller Kräfte folgte. Die Pupille erweiterte sich hierbei auffallend, und Erschütterung des

Bodens in der Nähe bewirkten ein heftiges Zusammenfahren des Thieres, ähnlich wie bei narkosirten Fröschen. Nach 24 Stunden war der normale Zustand noch nicht wieder eingetreten, der Athem noch immer sehr langsam und die Mundschleimhaut in hohem Grad entzündet. Das Blut des getödteten Thieres zeigte nichts Bemerkenswerthes. Diese Erscheinungen sind vielleicht mehr dem ätzenden Charakter des Oeles, als einer besonderen Wirkungsweise auf den Organismus zuzuschreiben, wie beim *Nicotin* und *Coniin*. Die erwähnte Pupillenerweiterung nach dem Einspritzen veranlafste mich, einem gesunden Thiere einige Tropfen ins Auge zu streichen; es erfolgte keine Erweiterung der Pupille, wie sie von *Daturin* und *Hyoscyamin* bewirkt wird, sondern im Gegentheile in Folge des Reizes eine auffallende Contraction.

Von den Reactionen, welche das Kyanol in Berührung mit andern Körpern erzeugt, habe ich bereits der Färbung erwähnt, welche es einer Auflösung von *unterchlorigsaurer Kalkerde*, überhaupt unterchlorigsaurer Alkalien ertheilt. Sie verbreitet sich in violetten Wolken von dem kleinsten Oeltropfen aus durch die ganze Flüssigkeit. Diese Farbe ist jedoch sehr ephemerer Natur; schon nach wenigen Minuten überzieht sich die Flüssigkeit mit einer schillernden Haut und die blaue Farbe geht allmählig in eine schmutzigrothe über. Kyanolsalze färben sich ebenfalls blau, aber noch viel vorübergehender. Säuren verwandeln die blaue Farbe augenblicklich in Roth. Eine alkoholische Lösung von Kyanol erzeugt die Farbe weniger intensiv, eine ätherische gar nicht. Enthält das Kyanol Leukol, so läfst sich diefs leicht an den braunen Oeltropfen erkennen, welche auf der homogenen blauen Flüssigkeit schwimmen. Gegenwart von viel Ammoniak verhindert die blaue Reaction begreiflich.

Ich war begierig zu erfahren, ob *Krystallin*, *Anilin* und *Benzidam* dieselbe charakteristische Reaction zeigen würden.

Zu dem Ende unterwarf ich *Indigoblau* der trocknen De-

stillation um das *Krystallin* zu erhalten. Neben sublimirtem Indigo und kohlensaurem Ammoniak ging ein schwarzes Brandöl von unerträglichem Gestank über, welches sich nur theilweise in Chlorwasserstoffsäure löste. Die filtrirte Lösung wurde mit Kalilauge destillirt, wobei im Anfange Ammoniak und gegen Ende ein mit Oel gemischtes Wasser überging, welches einer Chlorkalklösung sogleich die veilchenblaue Färbung ertheilte. Die Ausbeute an Krystallin ist übrigens aufserordentlich gering.

Der Güte des Herrn William Sullivan verdanke ich eine kleine Menge reiner *Anthranilsäure*. Das daraus dargestellte *Anilin* verhielt sich gegen Chlorkalklösung genau wie Kyanol.

Endlich stellte ich Zinins *Benzidam* dar. Eine Auflösung von *Nitrobenzid* in Weingeist wurde mit Ammoniakgas und dann mit Schwefelwasserstoffsäure so lange behandelt, bis kein Schwefel mehr aus der Flüssigkeit heraus krystallisirte. Das filtrirte Liquidum unterwarf ich der Destillation; gegen Ende ging reines Benzidam über in nicht unbeträchtlicher Menge. Es erzeugte mit Chlorkalklösung dieselbe blaue Farbe.

Nicotin, Conin, Chinolin, Sinnamin geben mit unterchlorigsauren Salzen keine der erwähnten ähnliche Reaction. *Naphtalidam* nimmt eine schwach violette Tinte an, welche indessen mit der Kyanolreaction nicht verwechselt werden kann.

Runge hat als weiteres Reagenz auf Kyanol, die Eigenschaft seiner Salze bezeichnet, *Fichtenholz* und das *Hollundermark intensiv gelb zu färben*. Kyanol für sich besitzt diese Eigenschaft nicht. Die sauren Auflösungen von *Krystallin, Anilin* und *Benzidam* zeigten dieselbe Erscheinung. Indessen ist auf solche Färbungen im Allgemeinen kein grofses Gewicht zu legen; *Leukolsalze*, welche nach Runge diese Farbe *nicht* hervorbringen sollen, bewirken sie nichtsdestoweniger nach einiger Zeit ebenfalls, auch *Conin-, Sinnamin-* und *Chinolinsalze* färben das Fichtenholz schwach gelb und die Salze des *Naphtalidams* be-

sitzen diese Eigenschaft in vielleicht noch höherem Grade, als die Kyanolsalze selbst.

Als charakteristisch für *Anilin* hat Fritzsche sein Verhalten gegen eine wässrige Lösung von *Chromsäure* angegeben. Diese bringt sowohl in Anilin selbst, als in den Lösungen seiner Salze, einen Niederschlag hervor, der je nach der Concentration der gefällten Flüssigkeit eine grüne, blaue oder schwarze Farbe hat. Dasselbe Verhalten zeigten *Krystallin*, *Benzidam* und *Kyanol*.

Dieselbe Reaction auf Chromsäure bringt übrigens auch das *Naphtalidam* und seine Salze hervor, von den übrigen mehrfach genannten Basen keine.

Eisenoxydsalze sowohl als *Oxydulsalze* werden von Kyanol unter Ausscheidung von Eisenoxyd oder Eisenoxydulhydrat zersetzt.

Ebenso wird aus *schwefelsaurer Thonerde* und *Zinkvitriol* Thonerde und Zinkoxyd ausgeschieden.

In einer Auflösung von *schwefelsaurem Kupferoxyd* entsteht durch Kyanol eine zeisiggrüne krystallinische Fällung, die sich unverändert auf 100° C. erwärmen läfst und höchst wahrscheinlich eine Doppelverbindung von schwefelsaurem Kupferoxyd und Kyanol ist. Mit *Chlorkupfer* entsteht derselbe Niederschlag, welcher sich aber, besonders bei Ueberschufs der Kupferlösung, schnell schwärzt.

Aehnliche Doppelverbindungen werden durch Kyanol aus den Lösungen des *Quecksilberchlorids*, *Platinchlorids*, *Palladiumchlorids* und *Goldchlorids* gefällt. Das Quecksilberdoppelsalz ist weifs, Platin- und Palladiumsalz prachtvoll orangegelb. Der Niederschlag, welcher in einer Goldlösung entsteht, ist rothbraun, von der Farbe des Ferrocyankupfers. Mischt man Goldchlorid mit chlorwasserstoffsaurem Kyanol, so erhält man eine gelbe Fällung, welche aber schon nach einigen Augenblicken eine schmutzige, rothbraune Farbe annimmt.

In Auflösungen von *Zinnchlorid* und *Chlorantimon* entstehen durch Kyanol reichliche weifse, käsige Fällungen.

Neutrales und *basisches essigsaures Bleioxyd* werden nur schwach getrübt.

Salpetersaures Silberoxyd und *Quecksilberoxydul, Nickel-, Kobalt-, Mangan-* und *Chromsalze* werden von Kyanol nicht gefällt, ebensowenig *Chlorbarium, Chlorcalcium* und *schwefelsaure Magnesia.*

Auch *Cyankalium*, *Ferrocyankalium* und *Schwefelcyankalium* werden von Kyanol nicht verändert.

Dagegen wird die Base von *Galläpfelinfusion* in braungelben Flocken niedergeschlagen, welche sich in heifsem Wasser und Alkohol lösen.

c. Verbindungen des Kyanols.

Keine der übrigen organischen Basen dürfte das Kyanol in der Leichtigkeit übertreffen, mit welcher es krystallisirbare Verbindungen eingeht. Auch in dieser Beziehung unterscheidet sich indessen die völlig reine Base von der mit dem Riechstoffe noch gemischten; denn während letztere mit mehreren Säuren sich auf keine Weise zum Krystallisiren bringen läfst, braucht die erstere nur mit ihnen zusammengebracht zu werden, um sogleich zu einem weifsen, krystallinischen Brei zu gestehen. Durch Krystallisation aus Alkohol oder siedendem Wasser erhält man ausgebildetere, völlig geruchlose Krystalle dieser Salze, welche frisch bereitet fast alle weifs sind, an der Luft aber, besonders in feuchtem Zustande, schnell rosenroth werden. Die Verbindungen des Kyanols mit Säuren tragen den Charakter wahrer Salze, sie sind der doppelten Zersetzung fähig, ihre Bildung ist von einer auffallenden Wärmeentwickelung begleitet.

Bemerkenswerth ist die grofse Sättigungscapacität des Kyanols, sein Atomgewicht (1174,6) ist nächst dem des *Nicotins* (1035,4) das kleinste von sämmtlichen organischen Basen.

Die Kyanolsalze werden von den Alkalien mit grofser Leichtigkeit zersetzt, das Kyanol scheidet sich hierbei in farblosen Tropfen aus. Auch Ammoniak bewirkt diese Ausscheidung, beim Sieden dagegen treibt Kyanol das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus, woran offenbar die gröfsere Flüchtigkeit desselben schuld ist.

In den Wasserstoffsäuresalzen ist das Kyanol direkt mit der Säure verbunden, mit den Sauerstoffsäuren vereinigt es sich unter Hinzuziehung der Elemente des Wassers, analog den übrigen organischen Basen und dem Ammoniak. Ich habe mich vergeblich bemüht, diese Analogie mit dem Ammoniak noch weiter zu verfolgen, durch Erzeugung von Verbindungen, welche dem Amid und Ammonium entsprochen. Das Kyanol zersetzt sich nicht mit *oxalsaurem Aethyloxyd*; *Kaliumamalgam* zerlegt die neutralen Kyanolsalze, unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Ausscheidung von Kyanol.

Schwefelsaures Kyanol.

Ich erhielt dieses Salz durch Auflösung des rohen Oeles in Aether und Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure. Die ganze Flüssigkeit gesteht zu einem weifsen Krystallbrei. Durch Auswaschen mit absolutem Alkohol kann alles noch beigemengte Leukol entfernt werden. Den ausgewaschenen Krystallbrei löste ich in siedendem absolutem Alkohol auf, wodurch auch die letzte Spur von Ammoniak, welches das rohe Oel noch enthielt, entfernt wurde. Das Salz ist in Aether unlöslich, schwierig in absolutem, leichter in verdünntem Alkohol, in Wasser, besonders in siedendem, aufserordentlich löslich. Die siedend gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten. Beim freiwilligen Verdampfen setzt sich das schwefelsaure Salz in Rinden an der Schale an, ohne dafs sich eine bestimmte Krystallform hätte wahrnehmen lassen. Die Auflösung reagirt sauer und wird an

der Luft schnell roth; ein Strom von Schwefelwasserstoffsäure entfärbt sie wieder, unter Abscheidung von Schwefel.

Das schwefelsaure Kyanol kann ohne Zersetzung im Wasserbade getrocknet werden. Es nimmt hierbei eine blasse Rehfarbe an. Bei höherer Temperatur wird es zersetzt, es entweicht Anfangs Kyanoldampf, dann schweflige Säure während eine aufgeblasene, schwer verbrennliche Kohle zurückbleibt.

Da Zinin das schwefelsaure Benzidam analysirt hat, so habe ich mich begnügt, die Schwefelsäure in dem Kyanolsalz zu bestimmen.

0,994 Grm. bei 100° getrockneten schwefelsauren Kyanols gaben mit Chlorbarium gefällt: 0,832 Grm. schwefelsauren Baryts.

Dies entspricht einem Gehalte von 28,672 pCt. Schwefelsäure; Zinin fand 28,99 pCt., die Formel $SO_3 + C_{12} H_{14} N_2, H_2 O$ verlangt 28,024 pCt.

Oxalsaures Kyanol.

Es wird am einfachsten durch Vermischen einer weingeistigen Lösung von Oxalsäure mit Kyanol dargestellt. Der ausgewaschene Krystallbrei wird in möglichst kleiner Menge siedenden Wassers gelöst; beim Erkalten schiefsen glänzende, sternförmig vereinigte, schiefe, rhombische Säulen an. Diese Krystalle sind in Aether unlöslich, in absolutem Alkohol schwierig löslich. In Wasser lösen sie sich leicht. Die Auflösung röthet Lacmus und färbt sich schnell an der Luft, unter Absatz eines braunrothen Pulvers. Das oxalsaure Salz kann nicht bei 100° getrocknet werden, es färbt sich gelb und Kyanol entweicht. Achttägiges Trocknen im Wasserbade reichte nicht hin, um es zu einem constanten Gewicht zu bringen, und zwei Analysen, welche ich in verschiedenen Perioden davon machte, gaben mir sehr verschiedene, auf einfache Verhältnisse nicht zurückführbare Zahlen. Ich verbrannte daher das lufttrockne Salz und erhielt folgende Resultate:

0,5956 Grm. oxalsaures Kyanol gaben: 1,3266 Grm. Kohlensäure, 0,324 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen folgenden Procenten, die ich mit Fritzsche's Analyse des *oxalsauren Anilins* zusammenstelle.

	Kyanolsalz:	Anilinsalz.
Kohle	61,251	— 61,33
Wasserstoff	6,044	— 5,77

Hieraus läfst sich die Formel $C_2 O_3 + C_{12} H_{14} N_2, H_2 O$ herleiten, welche 61,074 pCt. Kohle und 5,741 Wasserstoff verlangt.

Salpetersaures Kyanol.

Aus einer Mischung von verdünnter Salpetersäure mit Kyanol schiefst das Salz nach einiger Zeit in concentrisch vereinigten Nadeln an, welche sich durch Pressen zwischen Fliefspapier rein und trocken erhalten lassen. Die Mutterlauge ist roth gefärbt, und die Wände der Schale bedecken sich mit einer blauen Efflorescenz, so dafs man eine Kobaltlösung vor sich zu haben glaubt. Vorsichtig erhitzt, schmelzen die Krystalle und verwandeln sich in einen farblosen Dampf, welcher beim Erkalten die Wände des Gefäfses mit einem feinen Ueberzuge von Krystallblumen überzieht. Bei diesem Schmelzen wird nur eine geringe Menge des Salzes, unter Entwicklung von salpetriger Säure, zersetzt. Auf einem Platinbleche schnell erhitzt, entweicht Kyanol und das Salz verkohlt sich.

Vermischt man gewöhnliche concentrirte Salpetersäure mit Kyanol, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer rosenrothen Krystallmasse. Hat man aber zu concentrirte Säure angewendet, oder ist die Mischung zu heifs geworden, so nimmt die Flüssigkeit plötzlich eine dunkle Farbe an und es vollendet sich eine Metamorphose, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde.

Chlorwasserstoffsaures Kyanol.

Es wird durch directes Zusammenbringen von wasserfreiem Kyanol mit starker Salzsäure als Krystallbrei erhalten. Durch

Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist, in denen es leicht löslich ist, schiefst es in feinen Nadeln von stechendem Geschmacke an. Aus dem stark riechenden Kyanol konnte ich dieses Salz kaum krystallinisch erhalten. Die Base mit Salzsäure gemischt erstarrte nach einiger Zeit zu einem klebrigen Syrup. Löst man das riechende Oel in Aether, in welchem das chlorwasserstoffsaure Salz unlöslich ist, und leitet einen Strom trockner Salzsäure hindurch, so theilt sich die Flüssigkeit sogleich, indem das salzsaure Salz in Form eines schweren, zähen Liquidums den Boden bedeckt, allein man erhält keine Krystalle. — Das chlorwasserstoffsaure Kyanol läfst sich unverändert sublimiren.

Da Fritzsche das *salzsaure Anilin* und Zinin des *Benzidamsalz* mit übereinstimmenden Resultaten untersucht haben, so war eine dritte Analyse überflüssig. Die Analysen der gedachten Chemiker führten zu der Formel: $Cl_2 H_2 + C_{12} H_{14} N_2$.

Kyanolplatinchlorid.

Dieses Salz, dessen ich schon bei der Atomgewichtsbestimmung der Base gedacht habe, wird einfach durch Vermischen von Kyanöl, Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid dargestellt. Nach einigen Augenblicken gesteht die Mischung zu einem Krystallbrei von oraniengelber Farbe. Zu beachten ist, dafs die Flüssigkeit einen Ueberschufs von Säure enthalte, weil, wenn die Base vorherrscht, die Mischung leicht unter Bildung von Zersetzungsproducten sich bräunt. Vermischt man die salzsaure Kyanollösung vor dem Zusatze des Platinchlorids mit ihrem gleichen Volumen Alkohol, so dauert die Ausscheidung etwas länger, allein man erhält alsdann das Platinsalz in schönen, feinen Nadeln krystallisirt.

Die Krystalle wurden mit einer Mischung von Alkohol und Aether, worin sie ziemlich unlöslich sind, gewaschen und bei 100° getrocknet.

Durch Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd erhielt ich folgende Zahlen:

1,0575 Grm. Kyanolplatinchlorid, 0,9288 Grm. Kohlensäure, 0,2545 Grm. Wasser.

Die Chlorbestimmung wurde durch Glühen des Salzes mit Aetzkalk und Fällung der salpetersauren Kalklösung mit salpetersaurem Silberoxyd gemacht. Ich erhielt von

1,1825 Grm. Kyanolplatinchlorid, 1,669 Grm. Chlorsilber.

Die Platinbestimmungen sind schon früher angeführt worden.

Diese Zahlen führen zu der bei der Atomgewichtsbestimmung angenommenen Formel: $Cl_2 H_2$, $C_{12} H_{14} N_2 + Cl_4 Pt$, wie sich aus folgender Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Procente ergiebt:

			Zusammensetzung in Procenten.		
			Theorie.		Versuche.
16 At.	Kohle . .	910,25	— 24,282	—	24,153
16 „	Wasserstoff	99,83	— 2,666	—	2,674
2 „	Stickstoff	177,04	— 4,722	—	—
6 „	Chlor . .	1327,95	— 35,425	—	34,816
1 „	Platin . .	1233,50	— 32,905		32,890 32,883.
		3748,57.	— 100,000.		

Kyanolquecksilberchlorid.

Ich habe bereits erwähnt, dafs Kyanol einen weifsen Niederschlag in Quecksilberchlorid hervorbringt. Hat man bei diesem Versuche Kyanol selbst oder eine wässerige Lösung angewendet, so scheidet sich die Doppelverbindung in Form einer pflasterartigen Masse aus, welche auf die Oberfläche steigt. Durch Vermischen aber von Sublimat mit einer weingeistigen Lösung von Kyanol erhält man sie als ein zartes, weifses Pulver, das nach einiger Zeit krystallinische Beschaffenheit annimmt. Durch

Waschen mit Wasser, worin es wenig löslich ist, erhält man es rein. Dieses Salz verändert bei 100° seine Farbe nicht, allein es entweicht, obwohl sehr langsam, Kyanol, weshalb ich es im lufttrockenen Zustande analysirte.

Kohle und Chlor wurden auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Die Quecksilberbestimmung suchte ich anfangs mit der Chlorbestimmung zu vereinigen, indem ich den vorderen Theil der Verbrennungsröhre an zwei etwa 3 Zoll von einander entfernten Stellen auszog und das Quecksilber in dem gebildeten Zwischenraume auffing. Allein es ist schwierig, das Quecksilber von dem bei dieser Operation unzersetzt überdestillirenden Kyanol zu trennen. Sehr leicht gelingt indessen die Bestimmung, wenn man das Salz auf dieselbe Weise mit chromsaurem Bleioxyd verbrennt, nachdem alles Quecksilber in dem bestimmten Raume sich gesammelt hat, den vorderen Theil der Röhre durch einen Feilstrich abschneidet und das mit übergegangene Wasser durch einen kalten durchgezogenen Luftstrom entfernt. Die Bildung kleiner Mengen salpetrigsauren Quecksilberoxyduls verursacht mitunter einen kleinen Ueberschufs.

Ich erhielt bei der Analyse folgende Zahlen:

0,7153 Grm. Kyanolquecksilberchlorid, 0,3693 Grm. Kohlensäure, 2,6675 Grm. Kyanolquecksilberchlorid, 2,2005 Grm. Chlorsilber, 1,1603 Grm. Kyanolquecksilberchlorid, 0,7035 Grm. Quecksilber.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{12} H_{14} N_2 + 3 (Cl_2 H_2)$, wie folgende Zusammenstellung veranschaulicht:

			Zusammensetzung in Procenten.	
			Theorie.	Versuche.
12 At.	Kohle	910,250	— 14,448	— 14,197
14 „	Wasserstoff . .	87,357	— 1,387	— —
2 „	Stickstoff . .	177,040	— 2,811	— —
6 „	Chlor	1327,950	— 21,078	— 20,356
3 „	Quecksilber . .	3797,460	— 60,276	— 60,630
		6300,057	— 100,000.	

Diese Verbindung unterscheidet sich demnach hinsichtlich ihrer Constitution von dem Platindoppelsalze, indem die Basis direct mit dem Quecksilberchlorid verbunden ist; sie gleicht in dieser Beziehung der von Ortigosa*) untersuchten, entsprechenden *Nicotinverbindung*, sowie dem *Thiosinnaminquecksilberchlorid*, welches Varrentrapp und Will**) analysirt haben.

Das Kyanolquecksilberchlorid ist in siedendem Alkohol etwas löslich und fällt beim Erkalten wieder krystallinisch nieder. Auch von Chlorwasserstoffsäure wird es gelöst. Hat man zu wenig Salzsäure zugesetzt, so schmilzt der ungelöste Theil beim Erwärmen zu einem rothen Oele, welches den Boden der Röhre bedeckt. Durch Zusatz von mehr Salzsäure erhält man aber wieder eine klare Lösung, aus der sich beim Erkalten schöne, weifse Krystalle absetzen. Ich weifs nicht, ob diefs die unveränderte Quecksilberverbindung ist, oder ob Chlorwasserstoffsäure in die Zusammensetzung aufgenommen wurde.

Durch Sieden mit Wasser wird die Quecksilberverbindung theilweise zersetzt, Kyanoldämpfe entweichen, und es scheidet sich ein citronengelbes, zu Boden sinkendes Pulver aus, ähnlich dem gelben Körper, welchen Kane durch Kochen des Quecksilberchloridamids erhielt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich scheinbar unverändertes Kyanolquecksilberchlorid aus.

Die übrigen Kyanolsalze habe ich nicht weiter untersucht. Ich bemerke nur, dafs sich das *phosphorsaure Kyanol* als krystallinische Masse, beim Zusammenbringen von wasserfreiem Kyanol mit gewöhnlicher Phosphorsäure, erhalten läfst. Es ist in Wasser und Weingeist leicht löslich. — Ebenso erstarrt eine Mischung von *Kyanol* mit *Weinsäure*. Aus der heifsen, wässerigen Lösung schiefst das Salz in langen Nadeln an. — Das

*) Lieb. Ann. B. XLI. p. 114.

**) Lieb. Ausg. v. Geiger's Handb. p. 1172.

schwefligsaure Salz krystallisirt schon, wenn man ein mit Kyanol befeuchtetes Uhrglas über eine Flasche hält, aus der sich schweflige Säure entwickelt. —

Versetzt man Kyanol mit einem Ueberschusse weingeistiger Lösung von Picrinsalpetersäure, so entsteht eine citronengelbe Fällung von *picrinsalpetersaurem Kyanol.* Der Niederschlag ist in siedendem Alkohol löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten. — Concentrirte *Essigsäure*, *Blausäure* und *Kieselfluorwasserstoffsäure* mit wasserfreiem Kyanol zusammengebracht erzeugen keine Krystalle.

Bemerkenswerth ist die Neigung des Kyanols, mit den Chloriden mehrerer Metalle Doppelverbindungen einzugehen. Ausser den bereits erwähnten bildet es auch mit *Zinnchlorür* und *Chlorantimon* derartige Verbindungen. Sie werden erhalten, wenn man die Niederschläge, welche Kyanol in den Auflösungen der Chloride hervorbringt, in verdünnter heifser Chlorwasserstoffsäure löst. Beim Erkalten erhält man wohlausgebildete Krystalle, besonders der Zinnverbindung.

Weniger leicht bilden sich Doppelverbindungen der Sauerstoffsalze. Durch Vermischen von *schwefelsaurem Kupferoxyd* mit Kyanol schlägt sich zwar ein Doppelsalz nieder, welches jedoch nicht in wohlausgebildeten Krystallen zu erhalten war, auch sich leicht zersetzte. *Schwefelsaures Kupferoxyd* oder *Nickeloxyd,* welche sich so leicht mit schwefelsaurem Ammoniak verbinden, schossen stets gesondert aus ihren Lösungen, welche ich mit schwefelsaurem Kyanol gemischt hatte, an.

Nicht glücklicher war ich in der Darstellung von *Alaunen,* in denen ich die alkalische Base durch Kyanol vertreten wollte. Eine Mischung von *schwefelsaurer Thonerde* mit *schwefelsaurem Kyanol* erstarrt nach einiger Zeit zu einer verwirrten Krystallmasse, in der sich keine Octaeder entdecken liefsen. *Schwefelsaures Eisenoxyd* mischt sich mit *schwefelsaurem Kyanol* zu

einer dunkelrothen Flüssigkeit, indem sich die Basis oxydirt. Aus der Mischung schiefsen nach einiger Zeit Krystalle von *schwefelsaurem Eisenoxydul* an.

d) Zersetzungsproducte des Kyanols.

Das Kyanol ist ausgezeichnet durch eine grofse Mannigfaltigkeit verschiedener Zersetzungen, welche es durch andere Körper erleidet.

Ich habe bereits des blauen Niederschlags erwähnt, den eine wässerige Lösung von *Chromsäure* in den Kyanollösungen erzeugt. Bringt man wasserfreies Kyanol mit trockener Chromsäure zusammen, so entzündet es sich und verbrennt mit leuchtender Flamme und sehr angenehmem Geruch, unter Zurücklassung von Chromoxyd.

Aehnliche blaue Körper, wie durch Chromsäure, werden durch alle Oxydationsmittel aus dem Kyanol gebildet; schon an der Luft überzogen sich häufig meine Gefäfse mit einem blaugrünen Ueberzug.

Einwirkung der Sauerstoffverbindungen des Chlors auf Kyanol.

Ich war gerade damit beschäftigt, die Natur dieser Veränderungen zu studiren, als Fritzsche*) einige Versuche mittheilte, welche er in derselben Richtung mit dem Anilin angestellt hat. Er erhielt durch die Einwirkung der Sauerstoffverbindungen des Chlors auf diesen Körper das färbende Oxydationsproduct in Gestalt violettblauer Flocken, welche durch Waschen mit Alkohol eine grüne Farbe annahmen. Fritzsche giebt ihm die Zusammensetzung $C_{24}\ H_{20}\ N_4\ Cl_2\ O$ (?).

Durch weitere Einwirkung der chlorigen Säure auf die Flüssigkeit, aus welcher sich der blaue Körper abgesetzt hat, bil-

*) Bullet. scient. de St. Pétersb. 1843. T. I. p. 103.

dete sich die gelbe krystallinische Substanz, welche Erdmann*) bei der Einwirkung des Chlors auf *Chlorisatin* und *Bichlorisatin* entdeckt und *Chloranil* genannt hat.

Ich habe diese Versuche mit dem Kyanol wiederholt und bin, wie sich erwarten liefs, zu denselben Resultaten gelangt.

Fritzsche bediente sich zur Darstellung der blauen Verbindung einer Mischung von Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali, der eine alkoholische Lösung irgend eines Anilinsalzes zugesetzt wurde. Nach einigen Stunden erfüllte sich die Flüssigkeit mit den blauen Flocken. Diefs Verfahren ist nicht sehr sicher, wenigstens habe ich eine Menge von Versuchen machen müssen, bis ich das richtige Verhältnifs traf. Setzt man dagegen einer Auflösung von Kyanol in Salzsäure einige Tropfen freier chloriger Säure zu, wie man sie nach dem von Millon angegebenen Verfahren erhält, so erstarrt sogleich die ganze Flüssigkeit zu einem blauen Brei. Der gewaschene Körper wird von Kali und Ammoniak zersetzt, wodurch das Chlor nachweisbar wird.

Da Fritzsche mit der Untersuchung dieses Gegenstandes beschäftigt ist, so habe ich ihn nicht weiter verfolgt.

Auch das *Chloranil***) habe ich mit allen Eigenschaften, welche Erdmann beschreibt, aus dem *Kyanol* sowohl, als dem *Benzidam* dargestellt. Wenn man zu einer weingeistigen Lösung der Base starke Salzsäure setzt und in die siedende Mischung nach und nach kleine Krystalle von chlorsaurem Kali wirft, so erhält man diesen Körper, ohne dafs sich die Flüssigkeit bläut, in völlig reinen, goldglänzenden Krystallschuppen, welche durch Wasser sehr leicht von dem anhängenden Chlorkalium zu befreien sind. Eine zu grofse Menge von Alkohol ist zu vermeiden, weil durch die Bildung von *Essigäther*, der bei diesem Processe in

*) Erdm. Journ. B. XXII. p. 257.

**) Es entsteht auch aus *Phenyl*, *Salicin* und mehreren andern Körpern, worüber das Nähere in Kurzem. H.

beträchtlicher Menge entweicht, eine grofse Quantität von chlorsaurem Kali verloren geht.

Wenn man die Zusammensetzung des Kyanols (C_{12} H_{14} N_2) mit der des Chloranils (C_6 Cl_4 O_2) vergleicht, so erklärt sich die Bildung dieses Körpers sehr leicht. Der ganze Kohlenstoffgehalt des Kyanols findet sich in dem Chloranil wieder, ein Theil des Wasserstoffs ist in dem Oxydationsproduct durch Chlor vertreten, ein anderer tritt mit dem Stickstoff in der Form von Ammoniak aus. In der That entwickelt Kalk aus der Mutterlauge des Chloranils Ammoniak in reichlicher Menge.

Einwirkung des Chlors auf Kyanol.

Leitet man einen Strom von Chlorgas in wasserfreies Kyanol, so schwärzt sich das Oel augenblicklich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und Bildung von Chlorwasserstoffsäure. Nach einigen Augenblicken hat es sich in eine zähe, theerartige Masse verwandelt, welche die Mündung der Gasröhre verstopft. Man mufs daher das Oel entweder mit Wasser mischen, oder eine Lösung desselben in Alkohol oder Chlorwasserstoffsäure dem Chlorstrome aussetzen. In diesem Fall wird die Flüssigkeit im Anfang blau, dann violett, endlich schwarz; es scheidet sich dieselbe theerartige Materie aus, die aber nun in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Nach einigen Stunden unterbrach ich die Action des Chlors und liefs die Flüssigkeit erkalten, wobei sich die schwarze Masse in Gestalt eines spröden Harzes am Boden sammelte, während sich in dem klar gewordenen Liquidum dünne Krystallflitter in äusserst geringer Menge ausschieden.

Die harzige Masse brachte ich zerrieben mit etwas Wasser in eine Retorte. Bei der Destillation verflüchtigte sich zuerst mit den Wasserdämpfen ein Körper, welcher sich zu weifsen Schuppen consolidirte, die auf dem Destillate in der Vorlage schwammen.

Diese Krystalle, welche einen eigenthümlichen Geruch be-

sitzen, sind in kaltem Alkohol und siedendem Wasser löslich. Die Lösung reagirt nicht sauer. Mit Kali in eine Retorte gebracht, gingen sie schon bei sehr gelindem Erwärmen mit den Wasserdämpfen unverändert wieder über.

Ich erhielt bis jetzt viel zu wenig von dieser Materie, um sie verbrennen zu können, es ist aber nicht zu bezweifeln, dafs sie dasselbe Product ist, welches Erdmann*) bei der Destillation von *Chlorindopten* mit Alkalien erhalten und *Chlorindatmit* genannt hat. Derselbe Körper scheint gebildet zu werden, wenn man Kyanol mit *Manganhyperoxyd* und *Chlorwasserstoffsäure* destillirt, wenigstens besitzt das übergehende Product alle Eigenschaften des genannten.

Wenn bei der Destillation der durch die Einwirkung des Chlors auf Kyanol erhaltenen, theerartigen Masse, das Wasser mit dem flüchtigen, festen Producte übergegangen ist, geräth sie in Flufs und stöfst bei steigender Temperatur Chlorwasserstoffsäure aus, während gleichzeitig in kleinen Tropfen ein gelbes, sehr widerlich riechendes Oel destillirt, welches in dem Retortenhalse zu einer krystallinischen Masse erstarrt. In der Retorte bleibt eine poröse Kohle zurück.

Der Geruch, welcher sich bei dieser Operation entwickelt, erinnerte mich lebhaft an die *Chlorophenissäure*, welche ich kurze Zeit vorher aus *Phenylhydrat* dargestellt hatte. Ich löste daher die Krystalle in Kali auf. Hierbei verschwand der Geruch und eine kleine Menge bei der Destillation mit übergerissener harzartiger Materie blieb ungelöst. Die Lösung wurde mit Salzsäure versetzt, welche einen Niederschlag von weifsen Flocken erzeugte. Diese Flocken sind nichts Anderes, als Erdmann's *Chlorindoptensäure* (*Chlorophenissäure* von Laurent). Ich wusch sie, bis alle Chlorwasserstoffsäure entfernt war, vertheilte

*) Erdm. Journ. B. XIX. p. 321.

sie in Wasser, und setzte tropfenweise Ammoniak bis zur völligen Lösung zu.

In dieser Lösung brachte *salpetersaures Silberoxyd* den charakteristischen, voluminösen, citronengelben Niederschlag hervor, welcher die *Chlorindoptensäure* auszeichnet. Mit *schwefelsaurem Kupferoxyd* entstand eine purpurviolette, in Alkohol etwas lösliche Fällung. *Bleisalze* und *Quecksilberchlorid* wurden weifs niedergeschlagen.

Die Bildung des *Chlorindatmits* und der *Chlorindoptensäure* aus Kyanol kann nicht auffallen. Beide Körper enthalten eine gleiche Anzahl von Kohlenstoffaequivalenten, wie die Basis; der Wasserstoff ist zum Theil durch Chlor ersetzt, zum Theil, kann man sich vorstellen, mit dem Stickstoff in der Form von Ammoniak ausgetreten.

7 Atome Kyanol, 2 Atome Wasser und 12 Atome Chlor enthalten die Elemente von 2 Atomen Ammoniak, 6 Atomen Chlorwasserstoffsäure und 1 Atom Chlorindoptensäure oder Chlorindatmit.

1 At. Kyanol	C_{12}	H_{14}	N_2		
+ 2 At. Wasser		H_4		O_2	
+ 12 At. Chlor					Cl_{12}
	C_{12}	H_{18}	N_2	O_2	Cl_{12}.
1 At. Chlorindoptensäure o. Chlorindatmit . .	C_{12}	H_6		O_2	Cl_6
+ 6 At. Chlorwasserstoffsäure		H_6			Cl_6
+ 2 At. Ammoniak . . .		H_6	N_2		
	C_{12}	H_{18}	N_2	O_2	Cl_{12}.

Wenn man wasserfreies Kyanol mit starker Chlorwasserstoffsäure versetzt und in die siedende Mischung eine beträchtliche Menge von chlorsaurem Kali wirft, so erfolgt eine sehr lebhafte Reaction und man erhält das *Chloranil* mit einer rothen, harzi-

gen Materie verunreinigt. Durch Kochen mit Weingeist läfst sie sich von dem Chloranil trennen. Wird die weingeistige Lösung der Destillation unterworfen, so sublimirt, wenn der Weingeist übergegangen ist, aus der schmelzenden Masse noch eine kleine Menge Chloranils, alsdann entwickeln sich salzsaure Dämpfe und in dem Retortenhalse erstarrt eine krystallinische Materie von ähnlichem Geruch und Verhalten wie die *Chlorindoptensäure.*

Der Bildungsweise nach zu urtheilen, ist dieser Körper Erdmann's*) *gechlorte Chlorindoptensäure (Chlorophenussäure* von Laurent). Erdmann erhielt sie ebenfalls als Nebenproduct bei der Darstellung des *Chloranils.*

Die Bildung dieses Körpers kann keineswegs befremden, wenn man bedenkt, dafs sich seine Zusammensetzung von der der *Chlorindoptensäure* nur dadurch unterscheidet, dafs zwei Aequivalente Wasserstoff mehr durch Chlor vertreten sind.

Einwirkung des Broms auf Kyanol.

Die *Bromindoptensäure* (Laurent's *Bromophenissäure*) habe ich bis jetzt aus dem Kyanol nicht darstellen können. Die Einwirkung des Broms bedingt eine andere Zersetzungsweise, als die des Chlors. Setzt man Bromwasser zu einer Auflösung des Kyanols in Salzsäure, so entsteht sogleich, unter reichlicher Bildung von Bromwasserstoffsäure, eine Fällung, weifs, mit einem Stich in's Bläuliche und schnell krystallinisch werdend. Keine der übrigen, öligen Basen zeigt eine ähnliche Erscheinung.

Der ausgeschiedene Körper ist keine *Bromindoptensäure,* sondern die Verbindung, welche von Fritzsche**) entdeckt und *Bromaniloid* genannt worden ist. Ihre Zusammensetzung ist C_{12} (H_8 Br_6) N_2, also Kyanol, in welchem 3 Aequivalente

*) Erdm. Journ. B. XXII. p. 257.

**) Bullet. scient. de St. Pétersb. 1843. T. I. p. 30.

Wasserstoff, durch eine entsprechende Anzahl von Bromaequivalenten ersetzt sind.

Man erhält denselben Körper ebenfalls durch Sieden von Kyanol mit überschüssigem Bromwasser. Er bedeckt den Boden des Gefäfses als eine Schichte dunkeln Oeles. Nach dem Erkalten giefst man die Auflösung von Bromwasserstoffsäure aus, spült die erstarrte Masse mit Wasser ab und löst sie in siedendem Alkohol. Beim Filtriren scheidet sie sich gewöhnlich schon in der Trichterröhre als eine seidenartige, strahlige Krystallmasse aus. Ebenso bedeckt sie beim Sublimiren die Gefäfswände.

Einwirkung des Jods auf Kyanol.

Jod löst sich in Kyanol mit Leichtigkeit auf. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der braunen Flüssigkeit weifse, sehr wohl ausgebildete längliche Tafeln aus von *jodwasserstoffsaurem Kyanol*, welches man rein erhält, wenn man die braune Lösung von Fliefspapier einsaugen läfst und die Krystalle mit Aether abspült. Dieselbe Zersetzung beobachtete Fritzsche*) bei dem *Anilin*. Die Mutterlauge des Salzes enthält noch eine jodhaltige Verbindung, die ich bis jetzt nicht weiter untersucht habe.

Einwirkung der Salpetersäure auf Kyanol.

Ich habe bereits erwähnt, dafs sich Kyanol mit *verdünnter* Salpetersäure ohne Zersetzung mischen läfst. Versetzt man aber die wasserfreie Basis mit einigen Tropfen *rauchender* Salpetersäure, so nimmt die Flüssigkeit sogleich eine tiefblaue Farbe an, deren Schönheit sich nur mit der einer Auflösung von Kupferoxyd-Ammoniak vergleichen läfst. Beim gelindesten Erwärmen geht diese blaue Farbe in Gelb über; und nun beginnt eine von ausserordentlicher Wärmeentwickelung begleitete, heftige Reaction, welche sich mitunter bis zur Explosion steigert. Die Flüs-

*) Bullet. scient. de St. Pétersb. 1843. T. I. p. 103.

sigkeit durchläuft hierbei alle Farbennüancen bis zum tiefsten Scharlach und erfüllt sich beim Erkalten mit einer Menge rother, tafelförmiger Krystalle. Ich spülte sie mit kaltem Wasser ab. Sie hatten einen sehr bitteren Geschmack und lösten sich nur mit Schwierigkeit in siedendem Wasser. Zusatz von Kali brachte sogleich eine intensiv gelbe Färbung hervor, welche hartnäckig an der Haut haftete. Beim Erkalten schofsen lange, gelbe, in Regenbogenfarben glänzende Prismen an von *picrinsalpetersaurem Kali.*

Der Uebergang des Kyanols in diese Säure war vorauszusehen. Der ganze Kohlenstoffgehalt der Base verbleibt der Picrinsalpetersäure. 1 Aeq. Kyanol und 6 Aeq. Salpetersäure enthalten die Elemente von 1 Aeq. Picrinsalpetersäure, 4 Aeq. salpetriger Säure und 4 Aeq. Wasser.

1 Aeq. Kyanol	$C_{12}\ H_{14}\ N_2$
+ 6 Aeq. Salpetersäure . .	$N_{12}\ O_{30}$
	$C_{12}\ H_{14}\ N_{14}\ O_{30}$.
1 Aeq. Picrinsalpetersäure	$C_{12}\ H_6\ N_6\ O_{14}$
+ 4 Aeq. salpetriger Säure .	$N_8\ O_{12}$
+ 4 Aeq. Wasser	$H_8\ O_4$
	$C_{12}\ H_{14}\ N_{14}\ O_{30}$.

Bekanntlich hat Laurent durch die Einwirkung der Salpetersäure auf *Phenylhydrat* ausser *Picrinsalpetersäure* noch eine zweite copulirte Salpetersäure erhalten, die *Nitrophenessäure,* welche sich durch Anwendung gewöhnlicher Salpetersäure bildete. In dem Kyanol sind alle Bedingungen zur Erzeugung der Nitrophenessäure ebenfalls gegeben. Es gelang mir jedoch bis jetzt nicht, diesen Körper, welcher sich durch ein sehr charakteristisches Ammoniaksalz leicht erkennen läfst, aus dem Kyanol darzustellen.

Noch habe ich der Zersetzung zu erwähnen, welche Kyanol durch Oxydation mit *übermangansaurem Kali, Bleihyperoxyd*

oder *Manganhyperoxyd* erleidet. Diese Zersetzungen zeigen indessen keine besondere Eigenthümlichkeit. Eine Auflösung von übermangansaurem Kali erstarrt durch Zusatz von Kyanol zu einem Brei von ausgeschiedenem *Manganhyperoxydhydrat*. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält *Kleesäure*, der Stickstoffgehalt der Base findet sich als *Ammoniak* wieder.

Kocht man eine Lösung von Kyanol in Schwefelsäure mit *Bleihyperoxyd*, so entweicht Kohlensäure und die blaue Flüssigkeit nimmt den Geruch der *Ameisensäure* an. Aus der wieder farblos gewordenen Lösung entwickelt sich durch Zusatz von Kalkhydrat eine reichliche Menge von *Ammoniak*.

Einwirkung des Kaliums auf Kyanol.

Dieses Metall zersetzt die Basis auf eine eigenthümliche Weise, wovon ich bis jetzt keine Rechenschaft geben kann. Es löst sich unter Wasserstoffgasentwickelung darin auf, und verdickt die ganze Flüssigkeit zu einem violetten Brei, auf welchem rothgefärbte Tropfen noch unzersetzten Oeles schwimmen. Die violette Farbe geht bald in eine schmutzig-braune über. Bildung von *Cyankalium* konnte nicht wahrgenommen werden.

Erhitzt man dagegen Kalium in einer Atmosphäre von Kyanoldämpfen zum Schmelzen, so wird die Basis schnell zersetzt, indem sich Kohle ausscheidet. Der schwarze Rückstand mit Säuren übergossen, entbindet reichliche Mengen von *Cyanwasserstoffsäure*; aus seiner wässrigen Lösung erhält man durch Zusatz einer Mischung von Eisenoxyd- und Oxydulsalz einen Niederschlag, der mit Salzsäure behandelt die reine Farbe des *Berlinerblau's* annimmt.

Ich glaube in dem Vorhergehenden den Beweis niedergelegt zu haben der Identität des *Kyanols* mit dem *Benzidam* und der Base, welche durch trockne Destillation des *Indigos* und der

Anthranilsäure entsteht. Es ist gewifs nicht ohne Interesse, demselben Individuum auf so verschiedenen Wegen, in so verschiedenen Revieren der Wissenschaft wieder zu begegnen.

Es ist mit dieser Basis gegangen, wie mit vielen anderen organischen Körpern, die Anfangs vereinzelt dastanden, bis man sie bei fortgesetztem Studium in den mannigfaltigsten Processen wieder auftauchen sah. Sicherlich wird das Kyanol im Laufe der Zeit in den Destillationsproducten noch vieler Körper aufgefunden werden. In dem thierischen Theeröl, (Oleum animal. Dippelii), in welchem Unverdorben bekanntlich eine Reihe bis jetzt noch wenig bekannter Basen entdeckt hat, ist mir das Kyanol bis jetzt nicht aufgestofsen.

Das gleichzeitige Auftreten des *Kyanols* und der *Karbolsäure* unter den Destillationsproducten der Steinkohle, so wie die ähnliche Erzeugung von *Chlorophenissäure, Chlorophenussäure* und *Picrinsalpetersäure* aus beiden Körpern, führte mich auf die Idee, eine Beziehung zwischen denselben aufzusuchen. Diese Beziehung ergiebt sich auf den ersten Blick bei einer Vergleichung der beiden Formeln. Wenn man mit Laurent die *Karbolsäure* als das Hydrat der Sauerstoffverbindung eines organischen Radikals $C_{12} H_{10}$ ansieht, so läfst sich das *Kyanol* als die *Amidverbindung* desselben betrachten und man erhält folgende Reihe:

Hypothetischer Radikal . .	$C_{12} H_{10}$	Phen.
Karbolsäure	$C_{12} H_{10}$,	$O + H_2 O$ Phenoxydhydrat.
Chlorindoptensäure . . .	$C_{12} \frac{H_4}{Cl_6}$,	$O + H_2 O$ Chlorophenissäure.
Gechlorte Chlorindoptensäure	$C_{12} Cl_{10}$,	$O + H_2 O$ Chlorophenussäure
Picrinsalpetersäure . . .	$C_{12} \frac{H_4}{3(N_2 O_4)}$,	$O + H_2 O$ Nitrophenissäure.
Kyanol	$C_{12} H_{10}$	$+ N_2 H_4$ Phenamid.

Ich habe mich bis jetzt vergeblich bemüht, das *Kyanol* aus der *Karbolsäure* darzustellen. Karbolsäure absorbirt Ammoniak mit der gröfsten Heftigkeit, allein es findet keine Zerlegung

statt. Nicht glücklicher war ich bei einem Versuche, die Karbolsäure zu aetherificiren. Ich dachte nämlich, dafs möglicher Weise das *Phenamid* auf ähnliche Art dargestellt werden könne, wie sich *Oxamid* und *Fumaramid* aus den entsprechenden Aethylverbindungen durch Ammoniak bilden.

Zum Schlusse noch einige Bemerkungen über den Namen der Base. Man hat hier die Wahl unter vieren. Der Name *Kyanol* dürfte unbedingt aufzugeben seyn, denn abgesehen, dafs er aus zwei Sprachen (κυάνεος und oleum) zusammengesetzt wurde, ist auch das bezeichnende griechische Eigenschaftswort in der Chemie bereits vergeben. *Anilin* und *Benzidam* bezeichnen die Beziehung der Base zu gewissen Klassen von Verbindungen. Da sie sich aber, wie man jetzt weifs, auf so verschiedene Arten bildet, so dürfte vielleicht der alte, von einer sehr charakteristischen Eigenschaft dieses Körpers abgeleitete Name *Krystallin* beizubehalten seyn, bis es gelingt, den wissenschaftlichen Namen *Phenamid* durch's Experiment zu begründen.

II. Leukol *)

a. Zusammensetzung desselben.

Die Darstellungsweise des zur Kohlenstoffbestimmung verwendeten Körpers ist bereits oben erwähnt worden.

Der Stickstoff wurde seiner ganzen Masse nach durch Verbrennung mit Kupferoxyd in einer Atmosphäre von Kohlensäure bestimmt. Zu dieser Bestimmung verwendete ich ein Oel, das aus der Quecksilberdoppelverbindung abgeschieden worden war.

Ich erhielt folgende Zahlen:

---

*) Der Name *Leukol* (von λευκός und oleum abgeleitet, weil dasselbe keine gefärbten Reactionen hervorbringt) ist ebenfalls nicht sehr glücklich gewählt. Ich hüte mich aber im Augenblick einen anderen vorzuschlagen. H.

I. 0,3096 Grm. Leukol, 0,9349 Grm. Kohlensäure, 0,1826 Grm. Wasser. II. 0,33 Grm. Leukol, 0,9991 Grm. Kohlensäure, 0,186 Grm. Wasser. III. 0,4947 Grm. Leukol, 1,4915 Grm. Kohlensäure, 0,2715 Grm. Wasser. IV. 0,745 Grm. Leukol, 67 c. c. Stickstoff bei 0° C. u. 0m, 76 Bar.

Diese analytischen Resultate entsprechen folgenden Procenten:

	I.	II.	III.	IV.
Kohle . . .	83,041	— 83,250	— 82,911	— —
Wasserstoff .	6,553	— 6,262	— 6,097	— —
Stickstoff . .	10,406	— 10,488	— 10,992	— 11,275
	100,000	— 100,000	— 100,000	

und führen, in die einfachsten Aequivalentenverhältnisse übersetzt, zu der Formel C_{18} H_{16} N_2, wie sich aus folgender Zusammenstellung der dieser Formel entsprechenden, berechneten Werthe mit dem Mittel der gefundenen ergiebt:

		Zusammensetzung in Procenten. Theorie.	Mittel d. Versuche.
18 At. Kohlenstoff	1365,40	— 83,140	— 83,067
16 „ Wasserstoff	99,84	— 6,079	— 6,304
2 „ Stickstoff .	177,04	— 10,781	— 11,275
	1642,28	— 100,000	— 100,646.

Um diese Formel zu verificiren, stellte ich die Doppelverbindung des chlorwasserstoffsauren Leukols mit Platinchlorid dar. Die zur Analyse verwendeten Quantitäten waren aus Oel der verschiedensten Bereitungen dargestellt und bei 100° getrocknet worden, wobei das Salz kaum eine Gewichtsveränderung erlitt.

I. 0,7814 Grm. Leukolplatinchlorid gaben: 0,2287 Grm. = 29,268 pCt. Platin. II. 0,5967 Leukolplatinchlorid 0,1737 = 29,110 pCt. Platin.

Aus diesen Versuchen findet man für das Atomgewicht des Leukols folgende Werthe:

I.	II.
1640,57	1663,44

deren arithmetisches Mittel 1652 von dem berechneten Atomgewicht 1642,28 nicht sehr abweicht.

Das Leukol enthält demnach keinen Sauerstoff und schliefst sich hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung aufs engste an die übrigen flüchtigen Basen, mit denen es auch in seinem Verhalten die gröfste Aehnlichkeit besitzt.

Kurze Zeit nachdem ich das Studium dieses Körpers begonnen hatte, war ich geneigt, das Leukol für die Base zu halten, welche Gerhardt*) durch die Einwirkung des Kalihydrates auf *Chinin, Cinchonin* und *Strychnin* erhalten hat. Die procentische Zusammensetzung des *Chinoïlins* und *Leukols* ist nicht sehr verschieden und beide Körper besitzen einen auffallend ähnlichen Geruch. Ich überzeugte mich jedoch sehr bald von der absoluten Verschiedenheit beider; das Verhalten derselben gegen eine *Chromsäurelösung* ist durchaus ungleich, während *Chinoïlin* und dessen Salze einen schönen orangegelben Krystallniederschlag erzeugen, oxydirt sich das Leukol zu einem schwarzen, harzartigen Oele.

b. Eigenschaften des Leukols.

Das Leukol kann durch Destillation hinlänglich rein dargestellt werden. Als ich jedoch den Unterschied beobachtet hatte, welchen das aus Salzen ausgeschiedene Leukol von dem durch Destillation gereinigten zeigt, schied ich das Kyanol aus dem unten näher beschriebenen Quecksilberdoppelsalze ab, indem ich die Auflösung dieses Salzes in Chlorwasserstoffsäure bis zur völligen Entfernung des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoffgas behandelte, abdampfte und mit Kali destillirte. Das auf diesem Wege dargestellte Leukol zeigte sich von dem durch Destilla-

*) Annal. de Chim. et Phys. 3me ser. T. VII. p. 252.

tion gereinigten nur darin verschieden, dafs es auch die letzten Spuren von Färbung verloren hatte.

Das farblose Oel besitzt einen an Bittermandelöl erinnernden, aber unangenehmen Geruch. Sein Geschmack ist noch brennender, als der des Kyanols. Es wird bei — 20° C. nicht fest und ist viel weniger flüchtig, als das Kyanol, sein Siedpunkt liegt bei 239° C., also um 57° höher als der der andern Base. Es brennt mit leuchtender, rufsender Flamme. An der Luft verharzt es sich. Es kann nicht destillirt werden, ohne dafs ein kleiner, gelber Rückstand in der Retorte bleibt, wefshalb eine Bestimmung der Dampfdichte dieses Körpers mifslang.

Das Leukol ist schwerer als Kyanol; sein specifisches Gewicht wurde bei 10° C. zu 1,081 gefunden.

In *Wasser* ist das Leukol noch weniger löslich als das Kyanol. Heifses nimmt mehr auf als kaltes. Der wässerigen Lösung wird es durch *Aether* entzogen. Mit dieser Flüssigkeit, *Alkohol*, *Methyloxydhydrat*, *Aceton*, *Aldehyd*, *Schwefelkohlenstoff*, *fetten* und *ätherischen Oelen* ist es in allen Verhältnissen mischbar. Es bildet mit *Salzsäure* schwache Nebel und übt nur auf Georginenpigment eine alkalische Reaction, gerade wie Kyanol; diesem Körper gleicht es auch in seinem Verhalten gegen *Schwefel*, *Phosphor*, *Arsenik*, *Camphor*, *Colophonium*, *Copal* und *Coautschuk*. *Eiweifs* wird dagegen von Leukol nicht coagulirt.

Bemerkenswerth ist die starke, leicht zerstreuende und lichtbrechende Kraft dieses Körpers. In dieser Beziehung übertrifft er das Kyanol in hohem Grade. Sein Brechungscoefficient ist 1,645, genau gleich dem des Schwefelkohlenstoffs.

Das Leukol ist ebenfalls ein schlechter Leiter der Elektricität. Der Ausschlag der Galvanometernadel war noch geringer als beim Kyanol.

Die wässerige Lösung des Leukols tödtet Blutegel. Ein

Kaninchen, dem ich etwa 0,5 Grm. Oel mit Wasser in den Schlund spritzte, verfiel nicht in anhaltende Krämpfe, wie bei gleicher Behandlung mit Kyanol. Nach einmaligem konvulsivischen Zurückwerfen des Kopfes erfolgte eine völlige Prostration der Kräfte, die mehrere Stunden andauerte. Erweiterung der Pupille wurde hierbei nicht wahrgenommen. Ins Auge gestrichen bewirkte das Oel Contraction der Pupille. Am andern Tage hatte sich das Thierchen völlig wieder erholt.

In seinen Reactionen unterscheidet sich Leukol wesentlich vom Kyanol, indem es mit einer Auflösung von *Chlorkalk* oder *Chromsäure* keine blaue Farbe erzeugt.

In *schwefelsaurem Kupferoxyd* bewirkt Leukol einen lichtblauen Niederschlag, der sich in der siedenden Lösung nicht verändert. Die Fällungen, welche Leukol in den Salzlösungen des *Eisenoxyds, der Thonerde,* in *Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Palladiumchlorid, Chlorgold, Zinnchlorür* und *Chlorantimon* hervorbringt, sind den entsprechenden Niederschlägen, welche durch Kyanol entstehen, an Farbe und Eigenschaften ähnlich. Es trübt schwach *Bleisalze* und *Eisenvitriol* und erzeugt mit *Galläpfelinfusion* den gelbbraunen, den organischen Basen eigenthümlichen Niederschlag. Die Auflösungen der übrigen Reagentien werden durch Leukol nicht verändert.

c. Verbindungen des Leukols.

Das Leukol löst sich rasch unter Wärmeentwicklung in allen Säuren auf, allein seine Salze krystallisiren nicht mit der grofsen Leichtigkeit, welche die analogen Kyanolverbindungen auszeichnet. Es gleicht in dieser Beziehung dem *Nicotin* und Coniin, deren Salze auch nur schwierig zum Krystallisiren zu bringen sind. Der letzteren Base steht es auch hinsichtlich seiner Sättigungscapacität am nächsten.

Der Geruch der Base ist in den Salzen vollkommen verschwunden. Die Verbindungen werden von den fixen Alkalien

zersetzt, indem sich das Leukol in Form eines Gerinsels ausscheidet, das sich erst nach einiger Zeit zu einer klaren Oelschichte vereinigt. Ammoniak bewirkt die Zersetzung ebenfalls obgleich das Leukol bei höheren Temperaturen mit der gröfsten Leichtigkeit die Ammoniaksalze zerlegt. Setzt man zu einem trocknen Leukolsalze einige Tropfen Kyanols, so erscheint sogleich der Leukolgeruch, ein Beweis, dafs das Kyanol ebenfalls eine Zersetzung hervorbringt, mithin eine stärkere Basis ist, als Leukol.

Schwefelsaures Leukol.

Wasserfreies Leukol, eine wässerige oder alkoholische Lösung desselben, mit Schwefelsäure gemischt, konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Unter einer Glocke mit Schwefelsäure verdickte sich die Mischung allmählich zu einem zähen Syrup. Setzt man zu einer ätherischen Leukollösung einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich das Salz in Form einer klebrigen Flüssigkeit aus, welche zu Boden sinkt. Ueberläfst man sie, ohne den Aether abzugiefsen in einer verkorkten Flasche mehrere Tage sich selbst, so nimmt sie allmählich krystallinische Beschaffenheit an. Nach Entfernung des Aethers löste ich sie in absolutem Alkohol, woraus ich etwas bessere Krystalle erhielt, die sich jedoch, ihrer zerfliefslichen Beschaffenheit wegen, wenig zur Analyse eigneten.

Oxalsaures Leukol.

Ich konnte dieses Salz ebenfalls nur schwierig in Krystallen und niemals in deutlichen erhalten, welche Erfahrung schlecht mit der Angabe Runge's übereinstimmt, der die Leichtkrystallisirbarkeit dieses Salzes als ein charakteristisches Kennzeichen des Leukols beschreibt. Ich erhielt es niemals anders, als in Gestalt einer verworrenen, strahligen, schmierigen Masse, welche sich plötzlich bildete, sobald die Lösung über einen gewissen Punkt hinaus abgedampft war.

Die Krystallmasse ist in Aether, Alkohol und Wasser mit der gröfsten Leichtigkeit löslich. Diefs Verhalten kann daher mit dem besten Erfolg zur Trennung des Kyanols vom Leukol benutzt werden. Man braucht nur die Auflösung der rohen Basen in Alkohol oder Aether mit einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure zu versetzen. Nach einigen Stunden hat sich fast alles oxalsaure Kyanol in Form einer weifsen Krystallmasse abgesetzt, während alles Leukol in Auflösung bleibt. Diefs stimmt ebenfalls nicht mit Runge's Beobachtungen überein, welcher angibt, dafs aus einer Mischung beider Basen das oxalsaure Leukol zuerst heraus krystallisire. — Um auch das Leukol rein zu erhalten, zersetzt man die oxalsaure Mutterlauge mit Kali und destillirt, indem man die Vorlage wechselt, wenn das Uebergehende die Chlorkalklösung nicht mehr bläut.

Salpetersaures Leukol.

Es krystallisirt noch am besten von allen Leukolsalzen. Man erhält es, indem man eine Mischung von Leukol mit verdünnter Salpetersäure unter einer Glocke mit Schwefelsäure sich selbst überläfst. Aus der bernsteingelben Lösung schiefst das Salz nach einiger Zeit in einem Gewirre concentrisch vereinigter Nadeln an, welche durch Pressen zwischen Fliefspapier weifs und trocken erhalten werden können. Sie sind ausserordentlich löslich in Wasser und Alkohol, aus letzterem leicht krystallisirbar. In Aether sind sie unlöslich. Der Luft ausgesetzt, werden sie schnell blutroth. Bei vorsichtigem Erhitzen schmelzen die Krystalle zu einer klaren Flüssigkeit, die bei weiterer Steigerung der Temperatur sich in ein farbloses Gas verwandelt, welches beim Erkalten die Wände der Röhre mit krystallinischen Sternen bedeckt.

Chlorwasserstoffsaures Leukol.

Es konnte kaum krystallinisch erhalten werden. Unter dem Recipienten der Luftpumpe trocknete die Mischung zu einem dik-

ken Syrup ein. Wenn man trockenes, chlorwasserstoffsaures Gas auf die Oberfläche einer ätherischen Leukollösung streichen läfst, so fällt die Verbindung tropfenförmig als schweres, zähes Liquidum zu Boden, das nach sehr langer Zeit zu einer schwach krystallinischen Masse erstarrt.

Leukolplatinchlorid.

Es fällt augenblicklich beim Vermischen einer chlorwasserstoffsauren Leukollösung mit Platinchlorid nieder, als krystallinischer, orangegelber Niederschlag von etwas hellerer Farbe, als die entsprechende Kyanolverbindung. Das Salz ist in Wasser etwas löslich, wenig in Alkohol und Aether. Eine Mischung beider eignet sich vortrefflich zum Waschen des Salzes. Auch in Salzsäure löst sich das Salz etwas auf. Aus der wässerigen Lösung sowohl, als aus der salzsauren, setzen sich beim langsamen Verdampfen warzenförmige Krystalle ab.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Zahlen:

1,0528 Grm. Leukolplatinchlorid gaben: 1,2377 Grm. Kohlensäure, 0,2445 Grm. Wasser; 0,892 Grm. Leukolplatinchlorid, 1,120 Grm. Chlorsilber.

Die Platinbestimmungen sind bereits angeführt worden. Diese Zahlen führen zu der Formel: $Cl_2\ H_2, C_{18}\ H_{16}\ N_2 + Cl_4\ Pt$.

			Zusammensetzung in Procenten.	
			Theorie.	Versuch.
18 At.	Kohle . . .	1365,40 —	32,385 —	32,329
16 »	Wasserstoff .	112,32 —	2,664 —	2,580
2 »	Stickstoff .	177,04 —	4,199 —	—
6 »	Chlor . . .	1327,95 —	31,495 —	30,964
1 »	Platin . . .	1233,50 —	29,257	
		4216,21 —	100,000.	29,268 29,110.

Leukolquecksilberchlorid.

Weifser krystallinischer Niederschlag, den man durch Fällung einer weingeistigen Lösung von Leukol mit Quecksilberchlorid erhält. Bei dieser Darstellung darf nicht zu wenig Weingeist angewendet werden, weil sich sonst das Salz als eine schmie-

rige Masse an die Wände des Gefäfses ansetzt. Es gleicht vollkommen der entsprechenden Kyanolverbindung, von welcher es sich nur dadurch unterscheidet, dafs es durch Sieden mit Wasser nicht zersetzt wird.

Bei der Analyse der lufttrockenen Verbindung erhielt ich folgende Resultate:

1,2503 Grm. Leukolquecksilberchlorid, 1,2045 Grm. Kohlensäure. 0,6259 Grm. Leukolquecksilberchlorid, 0,446 Grm. Chlorsilber. 1,0875 Grm. Leukolquecksilberchlorid, 0,5427 Grm. Quecksilber. Diese Zahlen entsprechen der Formel: $C_{18}\ H_{16}\ N_2 + 2\ (Cl_2\ Hg.)$

		Zusammensetzung in Procenten	
		Theorie.	Versuch.
18 At. Kohle . . .	1365,40	— 26,988	— 26,492
16 » Wasserstoff .	99,83	— 1,973	— —
2 » Stickstoff .	177,04	— 3,499	— —
4 » Chlor . . .	885,30	— 17,500	— 17,568
2 » Quecksilber .	2531,65	— 50,040	— 49,903
	5059,22	— 100,000.	

Der Quecksilberverbindung ähnliche Doppelsalze bildet das Leukol mit *Zinnchlorür* und *Chlorantimon*. Erstere bildet sich beim Vermischen einer Auflösung chlorwasserstoffsauren Leukols mit Zinnchlorür in Gestalt eines gelben, zu Boden sinkenden Oeles, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Sie ist nur schwierig in Alkohol löslich. Die *Antimonverbindung* erhält man, wenn der Niederschlag, den Leukol in Chlorantimon hervorbringt, in kochender Salzsäure gelöst wird, beim Erkalten der Flüssigkeit in Krystallen.

Von den übrigen Leukolsalzen erwähne ich nur noch des *picrinsalpetersauren Leukols*, welches der entsprechenden Kyanolverbindung in jeder Beziehung gleicht.

d) Zersetzungsproducte des Leukols.

Die Zersetzungsproducte dieser Base bieten, wenigstens auf den ersten Angriff hin, bei weitem nicht das Interesse, welches

die mannigfaltigen Metamorphosen des Kyanols erwecken. Ich habe bis jetzt noch wenig Versuche nach dieser Richtung hin angestellt.

Eine wässerige Lösung von *Chromsäure* verharzt das Leukol. Trocken dagegen mit wasserfreiem Oele zusammengebracht, entzündet sie dasselbe augenblicklich, wie Kyanol. Dieselbe Erscheinung zeigen übrigens auch *Nicotin*, *Coniin*, *Chinoilin* und *Sinnamin*. Ich machte den Versuch auch mit einigen festen Basen; *Naphtalidam*, *Thiosinnamin*, *Sinapolin*, *Cinchonin*, *Narkotin*, entzünden sich ebenfalls beim gelindesten Erwärmen mit trockener Chromsäure. *Senföl* dagegen, *Benzol*, *Nitrobenzid*, *Nitronaphtalase* und *Karbolsäure* entzündeten sich selbst nicht, als sie zuvor erwärmt wurden; es scheint demnach, dafs nur die heftige Reaction zwischen Base und Säure die zur Entzündung erforderliche Temperatur hervorruft.

Wird *Leukol* mit einer Mischung von *Salzsäure* und *chlorsaurem Kali* auf ähnliche Weise behandelt, wie Kyanol, so bedeckt sich die Flüssigkeit schnell mit einer Schichte oranienrothen Oels, welches beim Erkalten zu einer zähen, in Wasser vollkommen unlöslichen Masse erstarrt. In Weingeist ist dieser Körper besonders beim Erwärmen leicht löslich. Er krystallisirt nicht beim Erkalten, sondern schlägt sich in amorphem Zustande nieder. Mit Salpetersäure behandelt, gab er keine Kohlenstickstoffsäure.

Durch Einleiten von *Chlor* wird das Leukol augenblicklich unter ausserordentlicher Erhitzung und Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure in ein ähnliches, schwarzes Harz verwandelt.

Von gleicher Natur scheint der Körper zu seyn, der durch die Einwirkung des *Broms* auf Leukol und seine Salzlösungen gebildet wird. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether und aus der Auflösung amorph wieder niederfallend.

Jod löst sich in Leukol, allein es scheiden sich keine Krystalle aus.

Salpetersäure, selbst rauchende, greift das Leukol nur sehr langsam an. Nach fünfmaligem Zurückgiefsen der abdestillirten Salpetersäure schied sich durch Zusatz von Kali noch immer der gröfste Theil der Base unverändert ab. Durch sehr lange Einwirkung eines grofsen Ueberschusses von Salpetersäure verwandelte sich das Oel endlich in eine braune Masse, die sich warm in lange Fäden ziehen liefs und beim Erkalten zu einem spröden Harze erstarrte. Sie besitzt einen bitteren Geschmack, löst sich aber leicht in Kali und ist keine Picrinsalpetersäure.

Uebermangansaures Kali zerlegt das Leukol, ähnlich wie das Kyanol, in *Oxalsäure* und *Ammoniak*.

Kalium löst sich ebenfalls unter Wasserstoffgasentwickelung in Leukol auf, allein es entsteht keine gefärbte Verbindung. Wurde Kalium in einer Leukolatmosphäre geschmolzen, so bildete sich Cyankalium.

Ich war begierig, zu erfahren, was bei dieser Zersetzung aus den übrigen Elementen der Base wird.

Um den Versuch in etwas gröfserem Maafsstabe machen zu können, leitete ich die Dämpfe des Oeles über eine Schichte verkohlten Weinsteins, durch welche ich das Kalium zu vertreten gedachte. In der That bildete sich bei diesem Versuche eine kleine Menge *Cyankalium*, allein der gröfste Theil des Leukols ging unzersetzt über.

Die Unzersetzbarkeit durch Einwirkung hoher Temperaturen ist überhaupt charakteristisch für diese Base, obwohl keineswegs auffallend, wenn man den enormen Hitzgrad bedenkt, bei welcher dieses Oel in den Destillirapparaten der Gasfabriken erzeugt wird. Man kann das Leukol über glühenden Aetzkalk leiten, ohne dafs es sich zersetzt.

Aus den angeführten Versuchen, so unvollkommen sie auch sind, läfst sich nichts desto weniger ersehen, dafs das Leukol einer ganz anderen Reihe angehört, als das Kyanol. Weitere

Forschungen müssen die Frage beantworten, mit welchen Körpern das Leukol in näherem Zusammenhange steht.

Ich schliefse diese Abhandlung mit dem Ausdrucke der lebhaftesten Dankbarkeit gegen meinen Lehrer, Herrn Professor Liebig, in dessen Laboratorium ich die beschriebenen Versuche angestellt habe, dessen fortwährenden Rathes ich mich bei denselben zu erfreuen hatte.

Neue Verfahrungsweisen zur Bestimmung des Werthes der Pottasche und Soda, der Säuren und des Braunsteins;

von Dr. *R. Fresenius* und Dr. *H. Will.* *)

I. Prüfung der Pottasche und Soda auf ihren Handelswerth. — Alkalimetrie.

Die Methoden, welche zum Zwecke haben, den Gehalt der Pottasche und Soda an *Kali* und *Natron* oder vielmehr an den *kohlensauren* Salzen dieser Basen zu ermitteln, werden *alkalimetrische Methoden,* die Gesammtheit derselben *Alkalimetrie* genannt. Die Wichtigkeit der letzteren für den Handel, ihre Bedeutung für Fabrikanten und Consumenten war die Veranlassung, dafs sich bereits viele Chemiker mit derselben beschäftigt haben.

*) Um die unter dem obigen Titel begriffenen Prüfungsweisen der wichtigsten Producte der chemischen Industrie dem gröfseren chemischen Publicum zugänglicher zu machen, erachteten wir es für erforderlich, die Begründung der Methoden, die Anfertigung der Apparate, die Ausführung der Operationen, die Berechnung und zweckmäfsigste Darstellungsweise der Resultate leicht fafslich zu beschreiben. Wir haben diefs in einer in der Verlagsbuchhandlung von C. Fr. Winter in Heidelberg erschienenen kleinen Schrift gethan, auf welche wir hiermit diejenigen verweisen, welche sich über die Ausführung und Anwendung der Methoden genauer zu unterrichten wünschen.

Alle aber folgten dabei einem und demselben Prinzipe, dem nämlichen, welches von Descroizilles zuerst zu Grunde gelegt worden ist. Die alkalimetrischen Methoden Gay-Lussac's und anderer Chemiker sind nur Modificationen der ursprünglichen Prüfungsweise, welche theils zum Zwecke haben, die Ausführung der Operation zu erleichtern, theils die Sicherheit der Resultate zu steigern. Diese Methoden sind im Leben schon so eingebürgert, sie sind selbst dem Fabrikanten so geläufig, dafs wir hier eine nähere Beleuchtung des zu Grunde liegenden Prinzips füglich übergehen können.

Die Bedingungen zur erfolgreichen Ausführung der auf das Descroizilles'sche Prinzip gegründeten Methoden lassen sich leicht durch genaue Arbeit, durch richtige Apparate, durch Uebung und Geduld erfüllen, soferne der zu prüfenden Pottasche oder Soda nicht Salze oder Verunreinigungen beigemengt sind, welche die Schwefelsäure in gleicher Weise abstumpfen, wie die kohlensauren Alkalien. Salze dieser Art sind sowohl in den Pflanzenaschen, als ganz besonders in der künstlichen Soda, jeder Zeit bald in kleinerer, bald in gröfserer Menge vorhanden und zwar in den ersteren insbesondere kieselsaures und phosphorsaures Alkali, kohlensaure, phosphorsaure und kieselsaure alkalische Erden, in der letzteren schwefligsaures und unterschwefligsaures Natron, Schwefelnatrium und in der rohen Soda ausserdem kohlensaurer Kalk und Schwefelcalcium. Von diesen Salzen können die in Wasser unlöslichen (die Erdsalze) durch Behandeln der Probe mit Wasser und Filtriren abgeschieden werden. Die Entfernung der löslichen aber ist entweder sehr umständlich (Sodasorten, welche schwefligsaure Salze oder alkalische Schwefelmetalle enthalten, müssen, ehe sie geprüft werden können, mit chlorsaurem Kali geschmolzen werden) oder aber, was Verunreinigung mit unterschwefligsauren, kieselsauren oder phosphorsauren Salzen betrifft, geradezu unmöglich. Die Anwesenheit dieser Salze ist die Ursache, dafs die Gehaltprüfungen der Pottaschen

und Sodasorten nach den bisherigen Methoden auf völlige Richtigkeit nicht Anspruch machen können, sobald die Menge der fraglichen Verunreinigungen irgend bemerklich ist; sie ist die Veranlassung, dafs der Procentgehalt der Pottasche und Soda an kohlensauren Alkalien fast immer zum Nachtheile des Käufers zu hoch ausfällt, ein Fehler, dem sich fast alle übrigen, die überhaupt bei der Bestimmung gemacht werden können, hinzuaddiren. — Wie erheblich und bedeutend dieser Einwurf sey, erhellt am deutlichsten daraus, dafs beinahe sämmtliche im Handel vorkommenden Sodasorten so bemerkbare Mengen von schwefligsaurem, oder unterschwefligsaurem Natron enthalten, dafs man nach den bisherigen Methoden bei vielen Sorten kaum annähernde Resultate (3, 4, 6 und mehr Procent zu viel) erhalten kann, ein Umstand, welcher dadurch an Bedeutung gewinnt, dafs der Verbrauch der Pottasche und der aus Pflanzenasche dargestellten Soda gegen den der künstlichen Soda kaum mehr in Betracht kommt.

Fafst man das Gesagte kurz zusammen, so ergiebt sich, dafs die bisher üblichen alkalimetrischen Methoden bei Abwesenheit von Schwefelmetallen und kieselsauren, phosphorsauren, schwefligsauren und unterschwefligsauren Salzen gute Resultate liefern werden, im Falle der Arbeitende Uebung hat und die anderweitigen Bedingungen genau erfüllt sind, dafs aber bei Anwesenheit der genannten Salze, von denen die Pottasche- und Sodasorten, wie erwähnt, fast nie frei sind, die Erlangung genügender Resultate entweder mit bedeutenden Umständen verknüpft oder aber unmöglich ist.

Wenn man in Erwägung zieht, welche Chemiker sich schon mit der Verbesserung der auf das bisher angewendete Prinzip gestützten Methoden beschäftigt haben und die im höchsten Grade sinnreichen Abänderungen, welche mit der Zeit in Vorschlag gekommen sind, in's Auge fafst, so gelangt man zu der Ueberzeugung, dafs die besprochenen Fehler nicht Folge mangelhafter

Angaben in Bezug auf die Ausführung der Operation sind, sondern dafs sie aus dem zu Grunde gelegten Prinzipe unmittelbar hervorgehen und nicht umgangen werden können, so lange dieses beibehalten wird.

Die Prüfungsmethode, deren wir uns bedienen und welche im Folgenden nunmehr besprochen werden soll, beruht auf einem andern, auf einem nicht minder naheliegenden und einfachen, dem früheren aber geradezu entgegengesetzten Prinzipe.

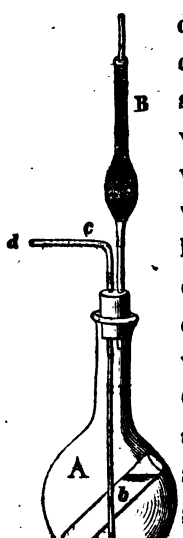
Wenn man die Menge eines zusammengesetzten Körpers finden will, dessen Bestandtheile in einem bekannten, bestimmten und unveränderlichen Verhältnisse stehen, so ist es nicht nothwendig, die Menge aller Bestandtheile zu bestimmen, die Kenntnifs der Quantität des einen oder des andern reicht schon hin, die Menge des Ganzen zu ermitteln. — Der Zweck der Pottasche- und Sodaprüfung ist die Bestimmung des kohlensauren Alkalis in denselben. Nach dem eben angeführten Satze kann dieselbe (angenommen die Kohlensäure und die Alkalien stünden in bestimmten Verhältnissen) sowohl aus der Menge des Alkalis, als aus der der Kohlensäure gefunden werden. Die bisherige Methode der Alkalimetrie nun suchte ihren Zweck zu erreichen, indem sie die Menge des *Alkali's* bestimmte, und zwar durch Abmessen der Säure, welche zu seiner Neutralisation erfordert wurde, nach der unseren gelangt man zum Ziele, indem man die Menge der *Kohlensäure* bestimmt, welche mit den Alkalien verbunden war.

Um auf dieses Prinzip eine Methode der Prüfung zu gründen, war die erste und wesentlichste Bedingung, eine Bestimmungsweise der Kohlensäure zu ermitteln, welche den Ansprüchen der Technik in jeder Hinsicht genügte.

Zur Bestimmung der Kohlensäure wendet man, wie bekannt, verschiedene Methoden an. Entweder glüht man die zu analysirenden Verbindungen für sich, oder unter Zusatz solcher Substanzen, welche die Kohlensäure von ihren Basen abschei-

den und findet ihre Menge durch den Gewichtsverlust; bei weitem häufiger aber bestimmt man sie auf nassem Wege und zwar entweder, indem man sie in eine Flüssigkeit (Kalilauge) leitet, von welcher sie verschluckt wird, wobei sich also ihre Menge aus der Gewichtszunahme ergiebt, oder indem man sie durch Zusatz überschüssiger Säure mit der Vorsicht austreibt, dafs gleichzeitig keine andere Materien, namentlich kein Wasser, verloren gehen, wobei ihre Quantität aus der Gewichtsabnahme gefunden wird. Von diesen sämmtlichen Methoden konnte sich, wie man auf den ersten Blick ersieht, zu technischen Zwecken nur die letztere eignen, zu deren Ausführung bereits die mannigfaltigsten Apparate von Berzelius, H. Rose, Fritzsche, Erdmann und Marchand und Anderen beschrieben worden sind. Wir bedienten uns früher zu diesem Zwecke eines höchst einfach construirten Apparates, der sehr geeignet ist, den Vorgang möglichst zu versinnlichen.

Figur 1.



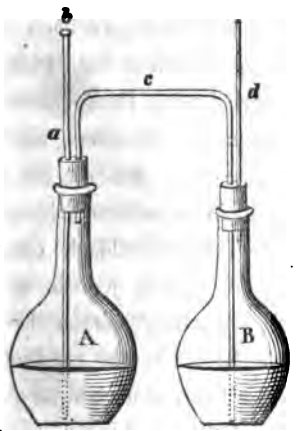
Man bringt in ein kleines Setzkölbchen A die zu analysirende kohlensaure Verbindung in dem Röhrchen a, die Säure, welche zur Zersetzung dienen soll (Salzsäure, oder besser verdünnte Schwefelsäure) in das Röhrchen b, welches so lang sein mufs, dafs es sich nicht wagrecht legen kann, verschliefst alsdann das Kölbchen mit einem Korke, in welchen erstlich eine Röhre mit Chlorcalcium, B, gepasst ist und durch den ferner eine dünne Glasröhre c geht, welche mit ihrem einen Ende bis fast auf den Grund von A reicht, an ihrem äufseren Ende aber durch ein Wachskügelchen d verschlossen wird. Der so zugerichtete Apparat wird gewogen und die Säure alsdann durch Neigen des Kölbchens allmählig aus dem Röhrchen b ausgegossen. Die Kohlensäure wird hierdurch

ausgetrieben, sie entweicht durch die Chlorcalciumröhre und läfst ihre Feuchtigkeit in derselben zurück. Nach beendigter Entwickelung, welche man zuletzt durch Wärme unterstützt, wird die noch im Apparat befindliche Kohlensäure verdrängt, indem man das Wachskügelchen wegnimmt, an die Röhre c mittelst eines Kautschukröhrchens ein Chlorcalciumrohr befestigt, und an B saugt, bis die letztkommende Luft nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt. Der Apparat wird nunmehr wieder gewogen, der Gewichtsverlust giebt die Menge der Kohlensäure an, welche in der Verbindung enthalten gewesen ist.

Dieser Apparat giebt sehr genaue Resultate; er läfst dem Chemiker kaum etwas zu wünschen übrig. Unserem Zwecke konnte er jedoch nicht genügen, indem damit nur so kleine Mengen von Substanz zersetzt werden können, dafs eine höchst empfindliche Wage erfordert wird, wenn man genaue Resultate erhalten will. Wir construirten daher einen neuen Apparat, bei welchem das Austrocknen der Kohlensäure nicht, wie bei den sämmtlichen früheren Apparaten, durch Chlorcalcium, sondern auf die einfachste Weise durch dieselbe Schwefelsäure bewirkt wird, mittelst welcher man die Kohlensäure aus ihren Verbindungen austreibt. Derselbe gestattet eine Zersetzung sehr beträchtlicher Mengen Substanz; man ist bei seinem Gebrauche nie in Sorge, zu wenig Säure zu haben. Die Zurückhaltung des Wassers geschieht bei weitem vollständiger, als es durch Chlorcalcium bei einigermafsen rascher Gasentwickelung möglich ist. Das Zuführen von Wärme wird unnöthig, indem die Schwefelsäure diesen Dienst ebenfalls versieht, — die Genauigkeit und Constanz der Resultate auch bei Anwendung ganz gewöhnlicher Apotheker-Handwagen mit Schnüren und Hornschalen, die Leichtigkeit, mit welcher genaue Resultate von Jedem erhalten wurden, überstieg weit unsere Erwartung, die Einfachheit des Apparates endlich macht es möglich, dafs er von Jedem überaus

leicht selbst verfertigt werden kann, wie aus dem Folgenden sogleich zu ersehen ist.

Fig. 2.



A und B sind zwei Kölbchen, welche auch durch Medicingläser ersetzt werden können, wenn dieselben hinlänglich weite Oeffnungen haben. A fasse etwa 4 bis 5 Loth Wasser, B wählt man zweckmäfsig etwas kleiner, von 3 bis 4 Loth Inhalt. Die Kölbchen werden mit Korkstopfen verschlossen, deren jeder zweimal durchbohrt ist. Die Löcher nehmen die Glasröhren b, c und d in der Weise auf, wie es Figur 2 zeigt. Die Enden aller Röhren sind offen; bei dem Gebrauche wird die Röhre a an ihrem Ende b durch ein Wachskügelchen verschlossen. In A schüttet man die abgewogene Substanz und füllt alsdann das Kölbchen zu einem Drittheil mit Wasser an, B wird mit gewöhnlicher englischer Schwefelsäure halb voll gemacht. Die Stopfen werden alsdann eingedreht, und der Apparat gewogen. Man saugt nunmehr aus der Röhre d etwas Luft aus, und verdünnt somit die Luft im ganzen Apparate. Die Folge davon ist, dafs die in B befindliche Schwefelsäure in der Röhre c in die Höhe steigt, und dafs ein Theil derselben in das Kölbchen A herüberfliefst. Sowie sie aber in die Lösung des kohlensauren Salzes kommt, beginnt sogleich eine lebhafte Entwikkelung von Kohlensäure. Zufolge der Einrichtung des Apparates mufs dieselbe durch die Schwefelsäure in B streichen, bevor sie aus der Röhre d, der einzigen Oeffnung des Apparates, entweichen kann, bei welchem Durchstreichen ihre Feuchtigkeit begreiflichermafsen vollständiger, als auf jede andere Weise, aufgenommen und zurückgehalten wird. Bei dem Einfliefsen der

Schwefelsäure erwärmt sich die Flüssigkeit in A und dehnt sich hierdurch nebst der darüber befindlichen Luft aus; beim Erkalten nehmen beide ihr ursprüngliches Volumen wieder ein, was zur Folge hat, dafs eine neue Portion Schwefelsäure nach A herüberfliefst, sobald die Gasentwickelung aufgehört hat. Diese eine Ursache des sich von selbst wiederholenden Herüberfliessens der Schwefelsäure wird im Anfange der Operation noch durch eine andere, nämlich dadurch unterstützt, dafs die in A befindliche Kohlensäure von dem noch nicht zersetzten kohlensauren Alkali absorbirt wird, indem sich anderthalbfach oder doppelt kohlensaures Alkali bildet. Wollte man jedoch das erneuerte Hinüberfliefsen der Schwefelsäure den genannten Ursachen allein überlassen, so würde ein Versuch eine ziemlich lange Zeit in Anspruch nehmen; bei weitem einfacher ist es daher, wenn man jedesmal nach beendigter Gas-Entwickelung die Luft im Apparate wiederum ebenso wie im Anfange verdünnt, indem man aus der Röhre d etwas Luft aussaugt. Die Operation läfst sich auf diese Weise in wenigen Minuten beendigen. Ist das kohlensaure Salz vollständig zersetzt, was man sogleich daraus ersieht, dafs beim Hinzukommen neuer Säure keine Gasentwickelung mehr erfolgt, so bewirkt man durch erneuertes Saugen, dafs von der in B noch befindlichen Schwefelsäure eine etwas gröfsere Menge nach A hinüberfliefst. Hierdurch erwärmt sich die Flüssigkeit so stark, dafs alle Kohlensäure, welche sie absorbirt hatte, entweicht. So wie nun die Gasentwickelung völlig aufgehört hat, öffnet man das Ende der Röhre a, indem man das Wachskügelchen lüftet, und saugt bei d so lange, bis alle Kohlensäure, mit welcher der Apparat noch erfüllt war, durch Luft ersetzt ist, bis man also bei weiterem Aussaugen reine Luft bekommt. Den Apparat läfst man alsdann erkalten, trocknet ihn ab und wägt ihn. Der Gewichtsverlust giebt die Menge der Kohlensäure, welche in der Probe enthalten war, mit gröfster Genauigkeit an. Auf wie einfache Weise

man aus der gefundenen Kohlensäuremenge den Gehalt der Pottasche oder Soda an kohlensauren Alkalien finden kann, werden wir in der Folge sehen.

Diese eben angeführte Bestimmungsweise der Kohlensäure ist die Grundlage der sämmtlichen Prüfungsmethoden, welche wir nicht allein zur Alkalimetrie, sondern auch zur Prüfung der Säuren und des Braunsteins anführen werden. Der beschriebene und unter Fig. 2 dargestellte Apparat ist das Mittel zu ihrer Ausführung.

Bevor wir zur Beschreibung der Einzelnheiten der Methode übergehen, halten wir es für nöthig, die Versuche anzuführen, durch welche wir uns von der Genauigkeit der Resultate überzeugten, die mit unserem Apparate erhalten werden. Die Versuche stellten wir in der Art an, dafs wir erstens chemisch reines kohlensaures Natron, und dafs wir ferner gleichsam künstliche Sodasorten von völlig bekanntem Gehalt, durch Zusammenmischen von kohlensaurem Natron mit Glaubersalz bereitet, untersuchten. Alle Versuche wurden absichtlich mit gewöhnlichen Apothekerhandwagen angestellt.

1.	4,83	reinen kohlensauren Natrons gaben Kohlensäure	2,010
2.	4,83	dto. gaben Kohlensäure	1,995
3.	4,83	„ „	2,020
4.	2,56	„ „	1,062
5.	4,255	krystallisirten kohlens. Natrons gaben Kohlensäure	0,665
6.	4,275	dto. gaben Kohlensäure	0,655

	Es gab Kohlensäure:	Es hätte geben müssen:
1.	41,61	41,30
2.	41,30	„
3.	41,82	„
4.	41,45	„
5.	15,39	15,35
6.	15,55	„

Aus diesen Angaben ersieht man auf den ersten Blick, dafs die gefundenen Mengen mit den berechneten eine selbst den

strengsten Anforderungen genügende Uebereinstimmung zeigen, eine Uebereinstimmung, wie sie nur bei den besten chemischen Analysen getroffen wird. Man ersieht ferner aus den obigen und den weiter unten mitgetheilten Versuchen, dafs diese Bestimmungsweise der Kohlensäure keine Fehlerquelle hat, welche ihre Menge constant zu grofs oder zu gering finden liefse; die gefundenen Zahlen sind bald etwas höher, bald etwas niederer als die berechneten, woraus hervorgeht, dafs die Differenzen lediglich Folge von nie zu vermeidenden kleinen Beobachtungsfehlern bei der Gewichtsbestimmung der verwendeten Substanz und des Apparates sind, welche mehr oder weniger mit dem Feuchtigkeitszustande der Luft und der nicht völlig gleichen Temperatur des Apparates vor und nach dem Austreiben der Kohlensäure zusammenhängen.

Es ist nun noch der Einflufs zu besprechen, den die der Pottasche und Soda fast immer beigemengten fremden Salze, wie Chlormetalle, Schwefelmetalle, schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze ausüben, wenn man den obigen Apparat zur Alkalimetrie, zur Bestimmung des Handelswerthes der käuflichen Pottasche und Soda anwenden will. Vorhandene Chlormetalle veranlassen, wie wir uns durch Versuche überzeugt haben, keinen Fehler, da bei dem Zustande der Verdünnung, in welchem die Lösung der Probe sich befindet, von der freigewordenen Salzsäure keine Spur entweicht. Dem schädlichen Einflufs, der durch die Gegenwart von Schwefelmetallen, schwefligsauren und unterschwefligsauren Salzen auf das Resultat ausgeübt würde, beugt man sehr leicht vor, indem man die Lösung der zu prüfenden Pottasche oder Soda mit einer kleinen Quantität neutralen chromsauren Kalis versetzt. Sowohl die schweflige Säure als der Schwefelwasserstoff werden dadurch im Momente des Freiwerdens zersetzt, unter Bildung von schwefelsaurem Chromoxyd, Wasser und Schwefel, welche in der Lösung zurückbleiben.

Die Fehlerquellen, welche von anderen in der Pottasche und Soda vorhandenen Salzen herrühren, lassen sich also überaus leicht beseitigen, es mufs aber noch ein anderer Umstand erwogen werden, ehe unsere Methode fehlerfrei dasteht. Es ist nämlich in Frage zu stellen, ob sich aus der gefundenen Menge der Kohlensäure auch wirklich immer genau der Handelswerth der Pottasche und Soda in dem oben festgestellten Sinne ergiebt. Diese Frage wird durch die Beantwortung einer andern, der folgenden, entschieden. Steht in dem löslichen Theile der Pottasche und Soda die Menge der Kohlensäure zu der Menge des Alkalis, welches beim Behandeln ihrer Lösungen mit Kalk kaustisch wird, welches also ihren Handelswerth im engeren Sinne bedingt, in einem bestimmten und constanten, oder in einem unbestimmten und wechselnden Verhältnifs?

Ist die letztere Ansicht die richtige, so ist die neue Methode dem Principe nach falsch, ist hingegen das Verhältnifs ein bestimmtes und unveränderliches, oder kann dieses Verhältnifs, falls es noch nicht besteht, auf einfache Art hergestellt werden, so sind alle und jede Einwürfe widerlegt, welche unserer Bestimmungsweise gemacht werden können.

Nach der allgemein angenommenen Ansicht ist das fragliche Verhältnifs ein bestimmtes. Wer ist damit nicht einverstanden, dafs Pottasche und Soda neutrales kohlensaures Kali enthalten! In der neueren Zeit jedoch sind Abweichungen von diesem bestimmten Verhältnisse und zwar nach zwei entgegengesetzten Seiten hin angegeben worden. Nach den einen Angaben soll in der Pottasche und Soda die Kohlensäure zuweilen in geringerem Verhältnisse zum Alkali stehen, als im neutralen kohlensauren Kali oder Natron, nach Anderen in höherem. Nach den ersten findet sich in manchen Pottasche- und Sodasorten kaustisches Alkali neben neutralem kohlensaurem, nach den letzteren zweifach, anderthalbfach und nach einer sogar neunachtel kohlensaures Alkali. — Unsere Aufgabe ist es, die Richtigkeit die-

ser Angaben an und für sich zu prüfen, die Umstände, von denen die besprochenen Abweichungen abhängen, zu beleuchten; die Zeichen, welche solche anomale Pottasche- und Sodasorten erkennen lassen, zu ermitteln, so wie auseinanderzusetzen, ob diese Anomalieen auf die Richtigkeit unserer alkalimetrischen Prüfungsweise einen nachtheiligen Einfluss von Belang haben und auf welche Art derselbe aufgehoben werden kann. Zuvor aber machen wir noch darauf aufmerksam, dass unserer Methode eine Fehlerquelle jedenfalls bleibt, nämlich die, dass kohlensaures Natron, falls es in der Pottasche vorhanden ist, als kohlensaures Kali in Rechnung kommt und vice versa. Handelt es sich jedoch blos um bestimmte Aequivalente Alkali, die man, gleichsam nur als Träger einer Kraft, als Mittel zur Erzeugung einer bestimmten chemischen Wirkung, benützen will, so bekommt man vollkommen das richtige Resultat, denn um so viel kleiner die Aequivalentzahl des Natrons ist, als die des Kalis, um so viel mehr Kali wird ja statt des Natrons in Rechnung gebracht. Oder mit andern Worten ausgedrückt, kann man sagen, die Kohlensäure ist proportional der Kraft und Wirkung, sowohl der Pottasche, als der Soda oder eines Gemenges von beiden; überträgt man die aus einer bestimmten Menge entwickelte, nach Aequivalenten auf irgend eine beliebige andere Säure, so wird eine gleiche Menge des kohlensauren Alkalis von der gefundenen Säurequantität genau neutralisirt. — Kommt aber das kohlensaure Kali als solches, als *Kali*-Salz, in Betracht, so giebt die Kohlensäure natürlicher Weise über das Mengenverhältnifs desselben keinen Aufschluss.

Dieser Uebelstand ist jedoch nicht unserer Methode eigenthümlich, sondern er kommt allen bekannten alkalimetrischen Methoden in völlig gleichem Maafse zu.

Was das *kaustische Kali* betrifft, so kommt dasselbe unläugbar in nordamerikanischen Pottaschen vor. Es verdankt seinen Ursprung dem Umstande, dass bei der Bereitung gebrannter

Kalk zugesetzt wurde; seine Menge ist abhängig von der Menge des zugefügten Kalkes. Nach einigen Angaben soll auch bei der Calcination der rohen Pottasche Aetzkali gebildet werden, durch Einwirkung von Kohle, überhaupt organischer Materie, auf das kohlensaure Alkali. Wir wollen letzterer Ansicht nicht geradezu widersprechen, indem wir nicht läugnen, dafs auf diese Weise ätzendes Kali gebildet werden könne; sie scheint aber einigermafsen unwahrscheinlich, weil sich bei der Temperatur, bei welcher die Zersetzung erst vor sich gehen kann, jedenfalls auch Schwefelkalium bilden müfste, was bei den deutschen, illyrischen etc. Pottaschen bekanntlich nicht der Fall ist, und weil ferner bei der Calcination, wie sie jetzt geschieht, die Masse im Flammfeuer, also in einer an Kohlensäure reichen Atmosphäre erhitzt wird, in welcher sich gebildetes Aetzkali sogleich wieder mit Kohlensäure sättigen würde. Als Thatsache können wir anführen, dafs die sämmtlichen Sorten Pottasche, welche wir im Handel fanden, (illyrische, böhmische, deutsche u. s. w.) keine Spur ätzendes Alkali enthielten, wovon wir uns nicht allein nach der weiter unten beschriebenen Methode, sondern auch noch dadurch überzeugten, dafs wir geglühte Proben wogen, mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak befeuchteten, und nach dem Verdampfen der Flüssigkeit wiederum glühten und wogen. Keine Probe nahm hierdurch an Gewicht zu. Kaustisches Kali hat man also nur in sehr seltenen Fällen, in der Regel nur bei gewissen nordamerikanischen Pottaschen zu fürchten.

Was das *kaustische Natron* betrifft, so findet sich dasselbe ziemlich häufig in den im Handel vorkommenden Sodasorten. Es verdankt seinen Ursprung der Umsetzung des kohlensauren Natrons mit dem bei der Calcination kaustisch gewordenen kohlensauren Kalk und findet sich allezeit in der Soda, wenn dieselbe nicht durch Krystallisation von dem Schwefelcalcium getrennt worden ist, oder wenn die Lauge nicht so lange der

Luft ausgesetzt war, dafs sie sich wiederum vollständig mit Kohlensäure sättigen konnte.

Doppelt, richtiger *anderthalbkohlensaures Kali* oder *Natron* bildet sich in der Pottasche und Soda durch Aufnahme von Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft, wenn dieselben längere Zeit mit der Luft in Berührung sind. Seine Menge ist nach unseren Versuchen in der Regel höchst gering, in den meisten Fällen kaum entdeckbar. Um es nachzuweisen, versetzt man die Lösung der zu prüfenden Pottasche oder Soda mit Chlorcalcium-Lösung im Ueberschufs, filtrirt und setzt zum Filtrat Ammoniak. Eine sogleich entstehende Trübung gibt es zu erkennen. Gleichgültig übrigens, ob es vorhanden ist oder nicht, es geht beim gelinden Glühen in neutrales kohlensaures Salz über und ist somit, da nach unserer Methode ein Erhitzen der Probe nie umgangen werden kann, auf das Resultat ohne Einflufs.

Diese Angabe aller Chemiker, dafs nämlich anderthalb oder doppelt kohlensaures Kali beim Glühen in neutrales Salz übergehe, ist kürzlich von Hermann (Journal für praktische Chemie, Band XXII. S. 442) in Abrede gestellt worden. Derselbe giebt an, dafs der Rückstand nicht neutrales, sondern neunachtel kohlensaures Alkali sey, und stützt seine Angabe auf zwei Analysen, eine vom Rückstand des kohlensauren Kalis, die andere von dem des kohlensauren Natrons. Derselbe giebt ferner an, dafs auch in der Pottasche kein neutrales, sondern ebenfalls neunachtel kohlensaures Kali enthalten sey. Diese Angaben klingen so unwahrscheinlich, dafs wir zu unserer eigenen Ueberzeugung kaum der Versuche bedurft hätten, um von ihrer Unrichtigkeit überzeugt zu seyn. Da aber Zahlenresultate nur wiederum durch Zahlen wiederlegt werden können, und da es von gröfster Wichtigkeit ist, dafs sich unrichtige Angaben der Art nicht in die Wissenschaft einschleichen, so sahen wir uns genöthigt, die Hermann'schen Untersuchungen zu wiederholen.

Die folgenden Resultate unserer Analysen mögen über ihre Richtigkeit entscheiden.

a) Untersuchung des Rückstandes, der beim Glühen von chemisch reinem doppelt kohlensaurem Kali blieb.

1. 2,8135 Grm. gaben mit unserem Apparate
   0,855 Kohlensäure.
2. 3,4488 Grm. gaben 1,0985 Kohlensäure,
   dies entspricht in 100 Theilen

	I.		II.		berechnet als neutrales Salz.
Kohlensäure .	31,45	—	31,85	—	31,80
Kali	68,55	—	68,15	—	68,20
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Neunachtelkohlensaures Kali würde verlangen

Kohlensäure	34,47
Kali	65,63
	100,00.

b) Untersuchung des Rückstandes, der beim Glühen von chemisch reinem doppelt kohlensaurem Natron blieb:

1. 2,498 Grm. gaben 1,0247 Kohlensäure
2. 2,7881 „ „ 1,1565 „

dies entspricht in 100 Theilen

	I.		II.		berechnet als neutrales Salz.
Kohlensäure .	41,02	—	41,48	—	41,29
Natron . . .	58,98	—	58,52	—	58,71
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Neunachtel kohlensaures Natron würde verlangen

Kohlensäure	44,18
Kali	55,82
	100,00.

Diese Zahlen beseitigen jeden Zweifel über die chemische Constitution der bleibenden Rückstände; sie zeigen evident, dafs ebenso wenig ein neunachtel kohlensaures Alkali, als überhaupt eine Verbindung, welche mehr Kohlensäure enthält als den neu-

tralen Salzen entspricht, bei höherer Temperatur bestehen kann, und geben somit den Schlufsstein zu dem von uns zu führenden Beweise in vollgültiger Weise ab.

Specielle Anleitung zur practischen Ausführung der Pottasche- und Sodaprüfung.

Um den Handelswerth der Pottasche und Soda genau beurtheilen zu können, mufs man ihren *Wassergehalt* und die Menge des *kohlensauren Alkali's* kennen. Der Gang der Untersuchung, welcher diese Kenntnifs verschafft, bleibt sich nicht unter allen Umständen gleich; er ist abhängig von der Abwesenheit oder Gegenwart gewisser chemischer Verbindungen, welche gröfsten theils als Verunreinigungen der Pottasche und Soda zu betrachten sind. Die Beimengungen, welche eine Modification des Verfahrens bedingen, sind ätzende, schwefligsaure und unterschwefligsaure Alkalien, Schwefelmetalle und kohlensaure Erden. Man erkennt ihre Gegenwart und beseitigt ihren schädlichen Einflufs auf das Resultat der Prüfung leicht auf folgende Weise:

1. *Kohlensaure alkalische Erden.* — Man übergiefst eine Probe der zerriebenen Pottasche oder Soda mit heifsem Regenwasser. Löst sie sich klar auf oder bleiben nur wenige Flokken ungelöst, so kann man von der Abwesenheit kohlensaurer Erden überzeugt seyn. Bleibt hingegen ein weifses Pulver zurück, welches nach dem Auswaschen mit Säuren braust, so ist die Gegenwart von kohlensaurem Kalk oder kohlensaurer Magnesia erwiesen. In diesem Falle mufs die abgewogene Probe mit heifsem Regenwasser übergossen, die Lösung abfiltrirt, der Rückstand ausgewaschen und das Filtrat, welches nöthigenfalls etwas abgedampft wird, in das Kölbchen A gebracht werden.

2) *Schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze.* — Sie kommen nur in der Soda, nie in der Pottasche vor. Man überzeugt sich am schnellsten und sichersten von ihrer Anwesenheit, indem man etwa 2 Loth verdünnter Schwefelsäure mit etwas

chromsaurem Kali rothgelb färbt und zu derselben alsdann von der zu prüfenden Soda hinzufügt, jedoch so, dafs die Flüssigkeit immer noch sauer bleibt. Geht die rothgelbe Farbe in eine grüne über, so waren die genannten Salze vorhanden. Schwefelnatrium veranlafst zwar dieselbe Farbenveränderung, so oft sich aber dieses findet, kann man sicher annehmen, dafs auch unterschwefligsaures Natron zugegen ist. Die *alkalischen Schwefelmetalle* findet man am leichtesten, indem man die fragliche Pottasche oder Soda mit einer Lösung von gewöhnlichem (anderthalb-) kohlensaurem Ammoniak befeuchtet. Im Falle sie zugegen sind, entwickelt sich sogleich Schwefelammonium, welches leicht an seinem Geruch und an der Eigenschaft erkannt werden kann, ein mit Bleizuckerlösung befeuchtetes Papier zu schwärzen. — Wenn eine oder die andere dieser Beimengungen vorhanden ist, so setzt man bei der Kohlensäurebestimmung eine Messerspitze voll neutralen chromsauren Kali's zu.

3) *Aetzkali und Aetznatron.* — Man übergiefst 1 Theil der zu prüfenden Pottasche oder Soda nebst etwa 3 Theilen Chlorbariums mit heifsem Wasser, rührt um und prüft die Flüssigkeit, nachdem man etwas davon abfiltrirt hat, mit Georginen- oder Curcumapapier. Wird ersteres grün oder letzteres braun, so ist Aetzkali zugegen. Es versteht sich von selbst, dafs das Chlorbarium völlig neutral und ferner, dafs es im Ueberschufs vorhanden seyn mufs, wovon man sich im Zweifelsfalle leicht überzeugt, wenn man zum Filtrat nochmals etwas Chlorbarium zusetzt, wodurch kein Niederschlag mehr entstehen darf. Diese Prüfungsweise verdient ihrer Einfachheit und Sicherheit wegen den übrigen zu gleichem Zwecke vorgeschlagenen unstreitig vorgezogen zu werden. Sollte Schwefelkalium oder Schwefelnatrium, die ebenfalls eine alkalische Reaktion veranlassen würden, vorhanden seyn, so braucht man auf ätzende Alkalien nicht weiter zu prüfen; man kann sicher seyn, dafs sie sich alsdann jederzeit vorfinden.

Im Falle ätzende Alkalien vorhanden sind, zerreibt man die zur Kohlensäurebestimmung abgewogene Probe mit 3 bis 4 Theilen reinen Quarzsandes, mengt $^1/_4$ bis $^1/_3$ von der Menge der Probe gepulverten kohlensauren Ammoniaks zu, bringt das Pulver in ein Schälchen, spült die Reibschale, im Falle etwas hängen geblieben ist, mit etwas Sand nach, tröpfelt so viel Wasser auf die Masse, als sie einsaugen kann, läfst sie eine kleine Weile stehen und erhitzt alsdann, bis alles Wasser und kohlensaure Ammoniak ausgetrieben ist. Enthält eine Pottasche oder Soda neben dem ätzenden Alkali noch alkalisches Schwefelmetall, so nimmt man statt des Wassers zum Befeuchten der Masse Salmiakgeist, um das anderthalb kohlensaure Ammoniak in neutrales zurückzuführen; andernfalls würde Schwefelammonium entwickelt und ein Theil des alkalischen Schwefelmetalls in kohlensaures Alkali übergeführt werden. Nach dem Erkalten bringt man die Masse, welche sich mit Hülfe eines Messers auf die leichteste Art aus dem Schälchen nehmen läfst, in den Kolben A, spült das Schälchen mit etwas Wasser nach und verfährt genau, wie unten beschrieben wird. Der Sand dient dazu, das Zusammenbacken der Masse, sowie das Spritzen beim Eintrocknen zu verhüten.

Zur Bestimmung des *Wassergehaltes* der Pottasche und Soda, bringt man ein Schälchen von Eisenblech welches etwas 2 Zoll Durchmesser hat und mit einem etwas lose schliefsenden Deckel versehen ist (Fig. 3) oder einen Porzellantiegel sammt seinem Deckel auf die eine Schale einer gewöhnlichen, aber genauen Handwage, beschwert dieselbe Schale mit einem Zehengrammstück und bringt die Wage durch Schrote, zuletzt durch Staniolstreifen genau in's Gleichgewicht Man nimmt nun von der zu untersuchenden Pottasche oder Soda an verschiedenen Stellen Proben heraus, zerreibt sie, entfernt alsdann das Zehengrammstück

Fig. 3.

von der Wage und bringt statt dessen so lange von dem Pulver in das Schälchen, bis das Gleichgewicht wieder völlig hergestellt ist. Man hat auf diese Art genau 10 Grm. Pottasche oder Soda in dem Schälchen.

Dasselbe wird jetzt über einer guten Weingeistlampe erhitzt, bis alles Wasser ausgetrieben ist und nach dem Erkalten auf die Wage gebracht, auf welcher sich die ursprüngliche Tara noch befindet. Die Anzahl der Decigramme, welche hinzugelegt werden müssen, um das Gleichgewicht herzustellen, giebt alsdann den Wassergehalt in Procenten an.

Von der auf diese Art erhaltenen wasserfreien Pottasche wiegt man 6,29 Grm., von der wasserfreien Soda aber 4,84 Grm. ab, bringt die Probe mittelst eines Kartenblattes in das Kölbchen A des Apparates Fig. 2, welches man alsdann zu etwa $^1/_3$ mit Wasser füllt.*) Man tarirt nun den abgetrockneten und wie oben angegeben zugerüsteten Apparat, und bewirkt durch gelindes Saugen bei d, dafs die Schwefelsäure aus dem Kolben B nach A hinübersteigt.**) Nach vollendeter Zersetzung lüpft man das Wachskügelchen b etwas, saugt Luft durch den Apparat (wobei man sich einer mit feuchtem Kalkhydrat gefüllten Röhre bedienen kann, wenn man den Geschmack der Kohlensäure belästigend findet) bis alle Kohlensäure entfernt ist, bringt ihn nach dem völligen Erkalten, das man durch Eintauchen des warmen Kölbchens in kaltes Wasser beschleunigen kann, auf die Wagschale, und ersetzt die entwichene Kohlensäure durch Gewichte.

*) Bei Sodasorten wird in den oben erwähnten Fällen dem Wasser noch etwas neutrales chromsaures Kali zugesetzt, oder man nimmt geradezu eine mit Ammoniak etwas übersättigte Lösung von saurem chromsaurem Kali.

**) Die ersten Tropfen der mit dem kohlensauren Alkali zusammenkommenden concentrirten Schwefelsäure bringen eine heftige, stofsweise Gasentwickelung hervor; man darf sich hierdurch nicht abhalten lassen, den Versuch zu beendigen, da diefs auf das Resultat ohne den geringsten Einflufs ist.

Die Zahl der Centigramme, welche zu dem Apparate gelegt werden mufsten, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, dividirt durch 2, giebt unmittelbar die Procente an wasserfreiem kohlensaurem Kali oder Natron an. Gesetzt also, 6,29 Grm. Pottasche hätten gegeben 1,60 Grm. Gewichtsverlust des Apparates, oder was dasselbe ist, Kohlensäure, so enthielte sie $\frac{160}{2} = 80$ pCt. kohlensaures Kali.

Die Bestimmung der Quantitäten von ätzendem Natron oder Kali, welche neben den kohlensauren Alkalien in der Pottasche oder Soda enthalten seyn können, hat nicht sowohl für den Handel, als für die Fabrikation, namentlich aber für die Wissenschaft Bedeutung. Zu ihrer Ausführung bietet unsere gewöhnliche alkalimetrische Methode das einfachste Mittel dar.

Man wägt, je nachdem man mit Pottasche oder Soda zu thun hat, 6,29 oder 4,84 Grm. des entwässerten Rückstandes zweimal ab, bestimmt in der einen Portion die Kohlensäure geradezu, in der anderen nach vorhergegangener Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak. Aus der Differenz der erhaltenen Gewichte findet man das Quantum des Aetzkali's in Procenten, indem man sie mit 34,101 multiplicirt; bei Soda mufs sie mit 29,38 multiplicirt werden, um den Procentgehalt an Aetznatron zu finden.

Als Belege der Sicherheit der nach unserer Methode zu erhaltenden Resultate, als Bürgschaft für ihre allgemeine Anwendbarkeit, als Anhaltspunkte zur Vergleichung derselben mit der Gay-Lussac'schen Verfahrungsweise und endlich als Beitrag zur Kenntnifs des Gehalts der gegenwärtig in hiesigen Gegenden zumeist verwendet werdenden Pottasche- und Sodasorten, theilen wir schliefslich die Ergebnisse einiger von uns ausgeführter Gehaltbestimmungen mit.

Wir wendeten erstens, um bestimmte Controlen für die nach den verschiedenen Prüfungsweisen erhaltenen Ergebnisse zu haben, künstlich gemengte Sodasorten, deren Gehalt uns auf's Genaueste bekannt war, und zweitens im Handel vorkommende Pottasche- und Sodasorten an.

A. Analysen von Sodasorten, deren Gehalt genau bekannt war.

1) a. 4,84 Grm. eines Gemenges von gleichen Theilen wasserfreien kohlensauren Natrons und wasserfreien Glaubersalzes gaben 1,002 Grm. Kohlensäure.

b. 3,185 desselben Gemenges sättigten 57,5° Gay-Lussac'sche Probesäure. *)

c. 3,185 sättigten bei einem zweiten Versuche 58,4°.

2) a. 4,84 Grm. eines Gemenges von 2 Theilen kohlensauren Natrons und 1 Theile Glaubersalz gaben 1,33 Grm. Kohlensäure.

b) 3,185 sättigten 80° Probesäure.

c) » » 79,5° »

d) » » 79° »

3) 9,68 Grm. eines Gemenges von 1 Theile kohlensaurem Natron mit 3 Theilen Glaubersalz gaben 0,997 Kohlensäure.

4) a) 4,84 reine kryst. Soda gaben 0,745 Kohlensäure.

b) 4,84 reine kryst. Soda gaben 0,753 Kohlensäure.

c) 3,185 sättigten 46° Probesäure.

d) 3,185 sättigten 45° Probesäure.

In 100 Theilen der analysirten Verbindungen sind demnach enthalten an wasserfreiem kohlensaurem Natron:

Nach unserer Meth.		Nach Gay-Lussac's Verfahren.		Berechnet.
1) 50,1	—	48,9 — 49,7	—	50,0
2) 66,5	—	68,1 — 67,7 — 67,3	—	66,6
3) 24,9	—	—	—	25,0
4) 37,2 — 37,6	—	39,1 — 38,2	—	37,2.

*) Die Schwefelsäure, deren wir uns als Probesäure bedienten, war durch Fällung mit Baryt auf das Genaueste titrirt.

B) Analysen käuflicher Pottaschesorten.

Die nachfolgenden Pottaschesorten waren sämmtlich frei von Aetzkali, Schwefelkalium und kohlensaurem Kalk.

1) *Böhmische Pottasche.* — 10 Grm. verloren durch Erhitzen 0,916 Grm.

6,29 Grm. gaben 1,893 Kohlensäure.
4,807 Grm. sättigten 131° Probesäure.

2) *Illyrische Pottasche,* erste Sorte. — 10 Grm. verloren 0,708 Grm. Wasser.

6,29 Grm. gaben 1,918 Grm. Kohlensäure.
4,807 Grm. sättigten 131,3° Probesäure.

3) *Illyrische Pottasche, zweite Sorte.* — 10 Grm. verloren 1,24 Grm. Wasser.

6,29 Grm. gaben 1,875 Grm. Kohlensäure.
4,807 Grm. sättigten 131,3° Probesäure.

4) *Sächsische Pottasche.* — 10 Grm. verloren beim Erhitzen 0,85 Grm.

6,29 Grm. gaben 1,225 Grm. Kohlensäure.

5) *Heidelberger Pottasche von Fries.* — 10 Grm. verloren beim Erhitzen 0,112 Grm.

6,29 Grm. gaben Kohlensäure 1,36 Grm.
4,807 Grm. sättigten 111,2° Probesäure.

In den wasserfreien Pottaschen sind demnach folgende Mengen kohlensauren Kali's in Procenten ausgedrückt:

	Nach unserer Methode.		Nach Gay-Lussac's Methode.
1)	94,6	—	96,0
2)	95,9	—	96,1
3)	93,8	—	96,1
4)	61,2	—	—
5)	68,0	—	68,9.

C. Analysen käuflicher Sodasorten. *)

1. *Gelbe calcinirte niederländische Soda.* — Dieselbe löste sich in Wasser ziemlich vollständig; der gelbliche, flockige Rückstand war frei von kohlensaurem Kalk. Sie enthielt wenig kaustisches, viel schwefligsaures und unterschwefligsaures Natron, kein Schwefelnatrium.

10 Grm. verloren beim Erhitzen 1,97 Grm.

4,84 Grm. des Rückstandes gaben nach vorhergegangener Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak 1,670 Kohlensäure.

3,185 Grm. sättigten Probesäure 100,8°.

2. *Weifse calcinirte niederländische Soda.* — Dieselbe liefs beim Behandeln mit Wasser einen flockigen, von kohlensaurem Kalk freien Niederschlag zurück. Sie war frei von Aetzkali, von Schwefelnatrium, von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Natron.

10 Grm. verloren beim Glühen 0,404 Grm.

4,84 Grm. des geglühten Rückstandes gaben Kohlensäure 0,876 Grm.

3,185 Grm. des geglühten Rückstandes sättigten Gay-Lussac'sche Probesäure 54,1°; — 3,185 sättigten bei einem zweiten Versuche 53,4°.

3. *Dieusé-Soda.* — Dieselbe war sehr schön weifs, in Wasser fast vollständig löslich. Sie enthielt ziemlich viel kaustisches Natron, kein schwefligsaures und unterschwefligsaures Natron, kein Schwefelnatrium.

10 Grm. verloren beim Glühen 0,39.

4,84 Grm. des geglühten Rückstandes gaben nach vorhergegangener Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak 1,62 Grm. Kohlensäure.

3,185 Grm. des geglühten Rückstandes sättigten Gay-Lussac'sche Probesäure 93,1.

*) Die qualitativen Prüfungen sind nach den oben beschriebenen Methoden ausgeführt.

D. Bestimmung des Aetznatrons in käuflichen Sodasorten.

1. *Dieuzé-Soda.* — 4,84 Grm. der entwässerten Soda gaben mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, Kohlensäure 1,620 Grm.

4,84 Grm. derselben gaben ohne kohlensaures Ammoniak . . . . . 1,577 „

Differenz 0,043 Grm.

2. *Casseler Soda.* — 4,84 Grm. der entwässerten Soda gaben, mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, Kohlensäure . . . . . 1,793 Grm.

4,84 Grm. der entwässerten Soda gaben, ohne kohlensaures Ammoniak, Kohlensäure 1,690 Grm.

4,84 Grm. derselben gaben ferner . . . . . 1,692 „

Mittel . . 1,691 Grm.

Differenz 0,102 Grm.

3. *Englische Soda.* — 4,84 der wasserfreien Soda gaben mit kohlensaurem Ammoniak behandelt Kohlensäure . . . . . 1,630 Grm.

4,84 derselben gaben ohne kohlensaures Ammoniak . . . . . 1,536 „

Differenz 0,094 Grm.

Die untersuchten Sorten enthalten demnach im wasserfreien Zustand in Procenten:

	kohlensaures Natron:		kaustisches Natron:	
1.	78,9	—	1,26 = 2,14	kohlensauren Natrons.
2.	84,5	—	3,05 = 5,20	„ „
3.	76,8	—	2,76 = 4,68	„ „

(Fortsetzung folgt.)

Ausgegeben am 5ten August 1843.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE

XLVII. Bandes zweites Heft.

Ueber die Zerlegungsprodukte des Glyceryloxydes durch trockene Destillation;

von *Jos. Redtenbacher.*

Das Glycerin wurde in neuerer Zeit von Pelouze seiner Zusammensetzung und Natur nach studirt. Letztere zeigte sehr viele Analogie mit den Alkoholen. Die Untersuchung einiger Fette von Stenhouse und Playfair, sowie die von Dumas angestellten Reactionen von Kalihydrat auf Glycerin, haben neue Fragen über diesen Körper veranlafst, welche sich besonders auf die Anzahl der Atome Wasser bezogen, mit welchen das Glycerin in den Fetten verbunden enthalten ist. Die Beobachtung Liebig's, dafs die Substanz, welche man Acrolein nannte, von Glycerinverbindungen herzuleiten sey, eröffnete ein neues Feld, welches nur durch ein genaueres Studium des Glycerins selbst gelöst werden konnte.

Als ich im Jahr 1840 in Liebig's Laboratorium mit mehreren Freunden eine Arbeit über fette Säuren und ihre Destillationsprodukte unternahm, konnte es nicht fehlen, dafs neben fetten Säuren auch öfters Fette destillirt wurden. Ich hatte dabei Gelegenheit, jenen Geruch wahrzunehmen, welchen alle Chemiker bei dieser Destillation noch beobachteten. Die Natur dieser riechenden Substanz zu studiren, machte ich mir zur Aufgabe. Wenige hatten sich früher damit beschäftigt, der fürchterliche Geruch war zum Theil Ursache daran.

Herr Hefs,*) welcher die Kohlenwasserstoffe untersuchte, die durch Destillation der Fette entstehen, schlofs aus einigen Reactionen, die heftig riechende Substanz sey Aldehyd, und bemerkte, da sie so flüchtig war, Augen und Respirationsorgane so heftig ergriff, dafs man den Gedanken aufgeben müsse, eine länger dauernde Arbeit in diesem Zustande damit vorzunehmen. Wenn man aber den Geruch von Aldehyd mit dem aus dem Fettdestillat vergleicht, so bemerkt man schon einen wesentlichen Unterschied. Die Reactionen, welche Herr Hefs beobachtete, waren: Reduction von Silbersalzen, Verschwinden des Geruchs und Abscheidung von Harz durch Kalilauge, ferner Bildung eines weifsen Körpers mit Ammoniak, wenn bei der Fettdestillation eine Mischung von Aether mit Ammoniak vorgeschlagen wird. Diese Reactionen sind zum Theil richtig, ohne dafs der Körper, welcher sie giebt, Aldehyd wäre.

Brandes**) hat bei der Destillation des Cocostalges ebenfalls den heftigen Geruch wahrgenommen, welchen alle Fette bei der Destillation verbreiten, die riechende Substanz aber vergebens zu isoliren gesucht. Berzelius hat von Brandes etwas von der riechenden Substanz erhalten, seine damit angestellten Versuche zeigten ihm, dafs sie nicht Aldehyd sey, er nannte sie Acrolein und regte das Interesse der Chemiker dafür an.

Die ersten Versuche, welche ich über das Acrolein anstellte, lehrten mich, dafs es ein Zerlegungsprodukt des Glycerins sey. Denn wenn Oelsäure, Talgsäure, Margarinsäure und andere fette Säuren destillirt werden, entstehen zwar Dämpfe von scharfem, kratzendem Geruch, keine Spur aber des eigenthümlichen Acroleingeruchs. Wenn aber diese fetten Säuren in

*) Diese Annalen Band XX. S. 9.

**) Archiv der Pharmacie Bd. 65.

Verbindung mit Glycerin, also wenn die Fette selbst destillirt werden, so entsteht jedesmal der Acroleingeruch. Derselbe entsteht auch, wenn reines Glycerin und eine Glyceryloxydverbindung destillirt wird. Das Acrolein kann also nur von dem Glycerin herkommen. Auch Pelouze*) bemerkt schon, dafs bei der Destillation der Glycerinverbindungen ein die Augen sehr reizender Geruch entstehe. — Man kann also den Geruch nach Acrolein bei der Destillation eines Fettes *als den sichersten Beweis der Gegenwart des Glycerins* betrachten. Ein Gramm und weniger Fett in einem Röhrchen erhitzt, reicht zu diesem Versuche vollkommen hin. Diese Beobachtungen hat schon Liebig in Geiger's Pharmacie (Seite 484) nebst einigen Notizen über Acrolein aufgenommen.

Zu Anfang der Untersuchung vermuthete ich, das Acrolein liefse sich aus den flüchtigsten Produkten des Fettdestillates darstellen. Ich destillirte Fett und Oel und verband den vorgelegten Ballon mit mehreren Woulf'schen Flaschen, in welchen Wasser vorgeschlagen war. Im Ballon verdichteten sich die fetten Säuren, in den Flaschen schwamm eine Oelschichte oben auf, welche viel Acrolein enthielt. Aus der letzten Flasche entwichen Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas, welche noch stark nach Acrolein rochen. Um aus diesen Gasen das reine Acrolein abzuscheiden, leitete ich dieselben durch eine Flasche, welche mit Ammoniak gesättigten absoluten Aether enthielt. Es setzte sich darin eine reichliche Menge eines weifsen, krystallinischen Salzes ab, welches Hefs für Aldehydammoniak hielt. Versuche zeigen aber, dafs es nichts, als kohlensaures Ammoniak ist, welches in Aether ungelöst sich abscheidet und welchem etwas zerlegtes Acrolein anhängt.

Wenn die Oelschichten sammt den wässerigen Flüssigkeiten in den Woulf'schen Flaschen einer Rectification unterworfen

*) Diese Annalen Bd. XIX. S. 210.

werden, so fängt die Flüssigkeit schon unter 40° C. zu kochen an. Der Kochpunkt steigt ohne Unterbrechung bis 75° — 80°. Das Rectificat hat den heftigsten Acroleingeruch, das über 80° Uebergegangene riecht weniger darnach, mehr nach den Kohlenwasserstoffen der Fette. Wenn man das zwischen 40° bis 60° übergegangene Oel, nachdem es über Chlorcalcium getrocknet wurde, rectificirt und das Destillat fractionirt, so erhält man mehrere Portionen von verschiedenem Kochpunkt, bei 52° geht am meisten über.

Mehrere Analysen dieser Oele gaben folgende veränderliche Zusammensetzung. Die Analysen sind mit Oelen von mehreren Operationen gemacht, Kochpunkt bei 52° C.

1)	0,4012	Grm.	Subst.	gab	0,9478	Grm.	Kohlens.	und	0,316	Grm. Wasser.
2)	0,3293	»	»	»	0,8198	»	»	»	0,280	» »
3)	0,4861	»	»	»	1,166	»	»	»	0,3905	» «
4)	0,5445	»	»	»	1,3405	»	»	»	0,448	» »
5)	0,7607	»	»	»	1,88505	»	»	»	0,616	» »
6)	0,3055	»	»	»	0,7465	»	»	»	0,2545	» »

Diese Analysen geben in 100 Theilen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kohlenstoff	64,96 —	68,40 —	65,96 —	67,70 —	68,16 —	67,20
Wasserstoff	8,76 —	9,44 —	8,93 —	9,15 —	9,00 —	9,26
Sauerstoff	26,28 —	22,16 —	25,11 —	23,15 —	22,84 —	23,54
	100,00 —	100,00 —	100,00 —	100,00 —	100,00 —	100,00.

Die Zusammensetzung dieser Oele ist unter einander so verschieden, dafs ich mir den Unterschied bei einem und demselben Oele nur aus einer Absorbtion von Sauerstoff erklären konnte. Ein Versuch zeigte, dafs 4 Cub. Cent. Acrolein in einigen Tagen 100 Centimeter Sauerstoff aufnahmen, ohne Kohlensäure abzugeben. Ich suchte daher bei mehreren neuen Darstellungen die Absorbtion des Sauerstoffs aus der Luft möglichst zu beseitigen, sowie die Zusammensetzung der verschiedenen

acroleinhaltigen Oele bei verschiedenem Kochpunkt zu ermitteln. Es waren die dadurch veranlafsten Analysen mehr Reaktionen auf eine constante Zusammensetzung und ich führe sie auch nur an, um Andere bei weiteren Untersuchungen davon in Kenntnifs zu setzen. Es gaben:

1) 0,4515 Grm. Substanz 1,126 Grm. Kohlensäure und 0,3815 Grm. Wasser. 2) 0,3618 Grm. Substanz 0,899 Grm. Kohlensäure und 0,308 Grm. Wasser. 3) 0,5195 Grm. Substanz 1,2595 Grm. Kohlensäure und 0,4215 Grm. Wasser. 4) 0,554 Grm. Substanz 1,558 Grm. Kohlensäure und 0,529 Grm. Wasser. 5) 0,5455 Grm. Substanz 1,717 Grm. Kohlensäure und 0,443 Grm. Wasser. Kochpunkt = 38° bis 42° C. 6) 0,4395 Grm. Substanz 1,238 Grm. Kohlensäure und 0,436 Grm. Wasser. Kochpunkt = 47° bis 48° C. 7) 0,5935 Grm. Substanz 1,680 Grm. Kohlensäure und 0,581 Grm. Wasser. Kochpunkt = 50° bis 53° C. 8) 0,566 Grm. Substanz 1,586 Grm. Kohlensäure und 0,5445 Grm. Wasser. Kochpunkt = 54° bis 62° C. 9) 0,699 Grm. Substanz 1,953 Grm. Kohlensäure und 0,6655 Grm. Wasser. Kochpunkt = 63° bis 75° C.

Diefs giebt in 100 Theilen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Kohlenstoff	68,97	68,21	67,04	77,76	87,04	77,88	78,26	77,06	76,82
Wasserstoff	9,39	9,46	9,01	10,61	11,06	11,03	10,88	10,69	10,58
Sauerstoff	21,64	22,33	23,95	11,63	1,90	11,09	10,86	12,25	12,60
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Da alle Analysen der verschiedensten Oele keine Zusammensetzung gaben, aus welcher ein Schlufs auf die Natur des Acroleins zu ziehen gewesen wäre, da letzteres bei keiner Reaktion eine untersuchbare Verbindung gab, so suchte ich durch die Zerlegungsproducte desselben seine Natur zu erschliefsen. Eine Reaktion mit Silberoxyd führte mich zu einer krystallisirten Silberverbindung, aus welcher sich das Weitere der nachfolgenden Untersuchung ergab.

Acrolein.

Das Acrolein ist ein Product der trocknen Destillation des Glycerins, sowie der Glyceryloxydverbindungen. Aus den Verbindungen der fetten Säuren mit Glyceryloxyd (aus den Fetten also) läfst sich das Acrolein nicht rein darstellen, weil zu gleicher Zeit andere flüssige, flüchtige Producte aus den fetten Säuren von gleichem, oder nahe gleichem Kochpunkte mit dem Acrolein entstehen. Es läfst sich auch nicht gut Acrolein aus reinem Glycerin darstellen. Es entsteht zwar der Acroleingeruch, das meiste Glycerin geht aber unverändert über, dann steigt die Masse so, dafs man ein Uebersteigen kaum vermeiden kann; es entwickelt sich ferner dabei kein Gas, welches das Acrolein mit fortführen könnte. Wenn man saures schwefelsaures Glyceryloxyd destillirt, so erhält man schweflige Säure, Acrolein und eine neue, der Essigsäure analoge Säure; (ich nenne sie *Acrylsäure*) und andere secundäre Zerlegungsproducte. Wenn man Glycerin mit Kalihydrat oder Natronkalk in einer Retorte oder in einer offenen Silberschale oxydirt, bis die Salzmasse weifs geworden ist, und diese Masse mit Wasser und Schwefelsäure destillirt, so enthält das Destillat Ameisensäure, Essigsäure, Acrylsäure und gewöhnlich noch etwas Acrolein. Wenn man schwefelglycerylsauren Kalk, oder Kali, oder einfacher, wenn man Glycerin mit saurem schwefelsaurem Kali im Ueberschusse destillirt, so erhält man wieder schweflige Säure, Acrolein, Acrylsäure, nebst secundären Producten. Wenn man Glyceryloxydhydrat mit wasserfreier Phosphorsäure mischt, so erwärmt sich die Masse von selbst; es entsteht Acroleingeruch und bei der Destillation erhält man ebenfalls Acrolein, die Masse ist sehr zähe und wegen des Steigens unangenehm zu destilliren.

Die beiden letzten Methoden sind die besseren. Man wendet bei der Destillation einen Liebig'schen Kühlapparat an, die Vorlage wird mit dem Kühlrohr luftdicht verbunden, und aus der Vorlage geht noch eine Röhre in den Schornstein, oder vor's

Fenster, oder in eine geschlossene, grofse, vor der Destillation leere Blase, damit die Augen nicht zu sehr leiden.

Das Destillat besteht bei den oben angeführten Methoden aus einer wässerigen, sauren Flüssigkeit und einer obenaufschwimmenden Oelschicht. Die wässerige Flüssigkeit enthält schweflige Säure, Acrylsäure oder Zerlegungsproducte dieser Säure, ferner Acrolein aufgelöst; die ölige Schicht besteht aus Acrolein und einer kleinen Menge eines schwer flüchtigen Oels, welches nach einem Zerlegungsproduct des Acroleins, nach Acrylharz riecht. Ich habe nie genug davon zu einer Untersuchung bekommen. Der Rückstand in der Retorte enthält eine zähe, kohlige Salzmasse.

Das ganze Destillat wird mit Bleioxyd gemischt, damit so lange digerirt, bis alle saure Reaktion verschwunden ist und dann im Wasserbade rectificirt. Unter dem Kochpunkt des Wassers geht Acrolein mit wenig Wasser über. Es hat sich nun die Menge des ersteren bedeutend vermehrt, da das Wasser mit den Säuren davon aufgelöst enthielt.

Das Acrolein mufs noch über Chlorcalcium getrocknet, und davon im Wasserbade abdestillirt werden. Das Chlorcalcium mufs vollkommen neutral seyn, sonst wird das Acrolein rasch dadurch verändert. Da das Acrolein sehr rasch Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, so ist man gezwungen, wo möglich alle Operationen, von der Digestion über Bleioxyd bis zur letzten Rectification über Chlorcalcium, in zusammenhängenden Apparaten vorzunehmen, so dafs die Vorlage der ersten Destillation das Destillirgefäfs der zweiten ist, es müssen die Gefäfse und Röhren ferner alle trocken und mit wasserfreiem, kohlensaurem Gas angefüllt seyn. Die letzte, ebenfalls geschlossene Vorlage habe ich noch, um die Augen zu schützen, durch ein Rohr mit einer Chlorcalciumröhre und diese mit einer gut schliefsenden Blase verbunden, aus welcher vorher die Luft durch Kohlensäure, diese letztere selbst aber wieder durch Zusammendrücken entfernt war.

Die Blase ist blos das Reservoir für die ausgedehnte Kohlensäure des Apparates während der Destillation. So umständlich diefs Verfahren ist, so haben mich doch viele mühsame und schmerzliche Erfahrungen dazu gezwungen. Man kann aber auf diese Weise selbst in einem kleinen Zimmer ohne Belästigung die Rectificationen des Acroleins vornehmen. Wendet man die Apparate nicht zusammen verbunden an, so reagirt das Acrolein in Folge der Sauerstoffabsorbtion sauer, so wie es aus einem Glas in's andere gefüllt wird, abgesehen davon, dafs die Augen so ergriffen werden, dafs während der Operation sich mehrere Personen ablösen müssen, weil Einer nur kurze Zeit die fürchterliche Wirkung ertragen kann.

Ich kann nicht mit Sicherheit sagen, welche Methode die meiste Ausbeute an Acrolein giebt, ich habe auf einmal nie mehr, als etwa ein Paar Gramme reiner Substanz erhalten, obwohl ich im Verhältnifs viel Glycerin angewendet habe. Die Menge der verschiedenen Producte ist zu sehr von der verschiedenen Temperatur abhängig. Das Gemisch in der Retorte steigt so sehr, dafs es schwierig ist, alles Glycerin bei einer gehörig hohen Temperatur der Wirkung der concentrirten Säure zu unterwerfen. Es bilden sich ferner allerlei Nebenproducte. Die Methode mit saurem schwefelsaurem Kali gab mir am meisten. Ich habe auch Operationen, z. B. mit Schwefelsäure, gemacht, welche gar kein Acrolein, sondern blos Acrylsäure u. s. w. gaben, eine Erscheinung, welche im Folgenden seine Erklärung finden wird.

Das *Acrolein* ist in reinem Zustande eine wasserhelle, farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von einem Nase und Augen fürchterlich ergreifenden Geruch. In höchst verdünntem Zustande ist der Geruch nicht ganz unangenehm, fast schwach ätherisch zu nennen. Einige Tropfen Acrolein in ein Zimmer gebracht, bringen schon eine ganze Gesellschaft zum Thränen. Die Hauptwirkung ist auf die Augen, in welchen die Dämpfe das heftigste Brennen und reichlichen Thränenflufs veranlassen

Die Augen bleiben geröthet, mit einem Gefühl von Mattigkeit, ohne sonstige üble Folgen. Nur nachdem man sich sehr oft der Wirkung des Acroleins ausgesetzt hat, entsteht bei jeder neuen Einwirkung Augenentzündung, welche einige Tage dauert. Selbst bei der heftigsten Einwirkung der Acroleindämpfe bis zur Ohnmacht blieben keine üblen Folgen zurück; man kann also nicht sagen, dafs es geradezu giftig sey. — Der Geschmack ist beifsend brennend. Es siedet etwa bei 52° C., und ist specifisch leichter, als Wasser, löst sich in beiläufig 40 Theilen Wasser von 15° C., die wässerige Lösung hat den Geruch und Geschmack der reinen Substanz. Aether ist das beste Lösungsmittel. Die frisch bereitete wässerige Lösung reagirt neutral, in kurzer Zeit aber, bei ungehindertem Zutritt der Luft, sauer. Ein Tropfen reines, wasserfreies Acrolein auf Lackmus gebracht, reagirt ebenfalls neutral, im nächsten Augenblick aber gesteht es sehr häufig zu einem festen, weifsen, pulverigen, nicht krystallinischen Körper, um welchen herum saure Reaktion erscheint. Bildet sich dieser weifse Körper nicht, so bleibt nach dem Verdampfen des Acroleins wenigstens ein Fleck von saurer Reaction zurück. Das Acrolein brennt leicht mit heller weifser Flamme; in Berührung mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoff absorbirt es letzteren sehr rasch und in grofser Menge, es bildet sich eine neue Säure (Acrylsäure) und der oben erwähnte weifse Körper. Diese Veränderung findet fast noch rascher statt in der wässerigen Lösung des Acroleins. Der weifse Körper erscheint dann sehr voluminös und flockig, das Wasser reagirt sauer. Wenn man trockenes Acrolein in eine Glaskugel luftdicht einschliefst, so entsteht eine analoge Veränderung, z. B. in den Kügelchen zur Analyse verschwindet nach einigen Wochen die Flüssigkeit ganz, es ist dafür ein weifser, halb flockiger, halb fester Körper darin. Wenn man eine solche Kugel öffnet, ist sie fast ganz mit dem weifsen Körper angefüllt, der noch etwas nach Acrolein riecht und wenn man auf den weifsen Körper Lackmustinktur tropft, so entsteht

bald saure Reaktion. Man kann überhaupt Acrolein gar nicht länger aufbewahren, ohne dafs sich dieser weifse Körper bildet; oft schon einige Minuten nach der Reindarstellung trübt sich die Flüssigkeit davon, eben so beim Rectificiren und bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Dampfes. Durch Einwirkung von Chlor und Brom entsteht Chlor- und Bromwasserstoffsäure, sowie ein öliger, schwerer, ätherischer Körper, aus welchem die letzten Spuren der Säuren schwer zu entfernen sind. Mit concentrirter Schwefelsäure wird das Acrolein augenblicklich geschwärzt und verkohlt, indem sich schweflige Säure entwickelt Salpetersäure bringt eine Art Verpuffung hervor, es entwickelt sich reichlich Stickoxydgas, in der Flüssigkeit sind die Oxydationsproducte des Acroleins enthalten. Wenn man Acrolein in Aether löst und Ammoniakflüssigkeit hinzu giefst oder Ammoniakgas hinein leitet, so verschwindet nach und nach der Geruch es scheidet sich ein weifser, nicht krystallinischer, geruchloser indifferenter Körper ab. Ich habe nie eine hinreichende Menge Acrolein gehabt, um diese Reaktion gehörig zu studiren; doch ist gewifs, dafs das weifse krystallinische Salz, welches sich, wie bei Hefs, bei der Fettdestillation in Ammoniakäther abscheidet, nur kohlensaures Ammoniak ist. — Mischt man Acrolein mit Kali oder mit einem andern Alkali, so findet eine sehr heftige Reaktion statt, der Acroleingeruch verschwindet ganz, es entsteht, wie bei Aldehyd, ein Zimmtgeruch, es haben sich harzartige Körper gebildet. Wenn man Acrolein mit Bleihyperoxyd zusammenbringt, so findet keine Reaction statt, man kann das Acrolein unverändert abdestilliren; nimmt man aber Silberoxyd, so findet unter Erwärmung und Reduction des Letzteren eine so heftige Reaction statt, dafs das Acrolein zu kochen anfängt und zum Theil verdampft. Es hat sich durch Oxydation eine neue Säure, Acrylsäure, gebildet, welche an Silberoxyd gebunden zurückbleibt und mit Wasser ausgezogen werden kann. — Wenn man Acroleinwasser mit salpetersaurer Silberoxydlösung zusam-

menbringt, so entsteht ein weifser, käsiger Niederschlag. Läfst man den Niederschlag eine Weile stehen oder sucht man ihn abzufiltriren und auszuwaschen, so wird er ganz reducirt; es löst sich ein Silbersalz im Wasser, die Flüssigkeit riecht nach Acryl- und Essigsäure. Wenn man die Reaction mit einigen Tropfen Ammoniak, wie bei der Aldehydreaction, unterstützt und kocht, so findet eine Reduction des Silberoxydes statt, es bildet sich aber kein glänzender Metallspiegel. — Wenn man Acroleindampf durch glühende Röhren leitet, so bildet sich Wasser, Kohlenwasserstoff und Kohle setzt sich an den Wänden der Röhre ab. — Es ist mir nicht gelungen, eine Verbindung darzustellen, welche Acrolein in unveränderter Gestalt enthielte, und aus welcher es wieder unverändert darstellbar gewesen wäre. Es wird vielleicht einmal gelingen, wenn man leichter Acrolein in gröfserer Menge darstellen kann.

Die Analyse des Acroleins bietet allerlei Schwierigkeiten dar. Man erleidet beim Oeffnen der Glaskugel und Eintragen in die Röhre leicht einen Verlust, was der heftige Geruch schon beweist, der sich dabei verbreitet, zugleich zieht die Substanz leicht Wasser an. Wenn man gewöhnliche Kügelchen, wie zur Analyse anderer Flüssigkeiten nimmt, bleibt ein Absatz von Kohle in den Kügelchen zurück; ich habe daher zuletzt jedesmal 2 Kügelchen hinter einander geblasen und in das hintere Stücke vorf geschmolzenem chlorsaurem Kali gegeben.

1) 0,3795 Grm. Acrolein gaben 0,8745 Grm. Kohlensäure und 0,2595 Grm. Wasser. 2) 0,419 Grm. Acrolein gaben 0,958 Grm. Kohlensäure und 0,276 Grm. Wasser. 3) 0,3015 Grm. Acrolein gaben 0,688 Grm. Kohlensäure und 0,200 Grm. Wasser. 4) 0,376 Grm. Acrolein gaben mit Sauerstoff 0,869 Grm. Kohlensäure und 0,250 Grm. Wasser. 5) 0,273 Grm. Acrolein gaben 0,6412 Grm. Kohlensäure und 0,1813 Grm. Wasser. 6) Eine Verbrennung, bei welcher blos das relative Verhältnifs der Koh-

lensäure zum Wasser bestimmt wurde, gab 0,507 Grm. Kohlensäure zu 0,142 Grm. Wasser. — Diefs giebt, angenommen den Kohlenstoff 64,55, den Wasserstoff = 7,265.

	1.	2.	3.	4	5.	6.
Kohlenstoff —	61,93 —	62,87 —	62,75 —	63,57 —	64,58 —	66,55
Wasserstoff —	7,59 —	7,32 —	7,37 —	7,39 —	7,38 —	7,27
Sauerstoff —	30,48 —	29,81 —	29,88 —	29,04 —	28,04 —	28,18
	100,00 —	100,00 —	100,00 —	100,00 —	100,00 —	100,00.

Diese Analysen führen zur folgenden Formel:

		In 100 Thl. berechnet.
6 At. Kohlenstoff	445,12 —	64,55
8 At. Wasserstoff	49,92 —	7,08
2 At. Sauerstoff	200,00 —	28,37
1 Atom Acrolein	695,04 —	100,00.

Zur Controlle der Formel habe ich das specifische Gewicht des Acroleindampfes nach der Methode von Gay-Lussac bestimmt. Ich war zu dieser Methode aus zwei Gründen gezwungen. Sie erfordert nur eine kleine Menge von Substanz und es wäre fast unmöglich, neben einem Ballon nach Dumas, aus welchem Acroleindampf ausströmt, zu existiren, was doch zum Ablesen des Thermometers und Zublasen der Röhre unvermeidlich gewesen wäre.

Es gaben 0,1205 Grm. Acrolein:

Dampfvolum = 73 C. Centimetre,

Temperatur = 52° C.

Barometer = 754,4 Millimetre,

Quecksilbersäule = 162 Millimetre,

Wassersäule = 247 Millimetre,

Gefundene Dichte = 1,897.

Diefs entspricht:

6 Volumen Kohlenstoffdampf . . .	5,01816
8 Volumen Wasserstoff	0,5504
2 Volumen Sauerstoff	2,2052
	7,7738 : 4 = 1,9434.

1 Volum Acroleindampf berechnet = 1,9434.

Das gefundene specifische Gewicht des Dampfes ist etwas kleiner, als das berechnete. Es ist bekannt, dafs die Methode nach Gay-Lussac etwas zu kleines spec. Gewicht giebt.

Wenn man die Zusammensetzung des Acroleins mit der des Glycerins vergleicht, so hat man

$$\begin{aligned} \text{Glyceryloxydhydrat} &= C_6\ H_{16}\ O_6 \\ -\ 4\ \text{At. Wasser} &= \quad H_8\ O_4 \\ \hline 1\ \text{Atom Acrolein} &= C_6\ H_8\ O_2. \end{aligned}$$

Das Acrolein entsteht also aus dem Glycerin, indem aus letzterm die Elemente von 4 Atomen Wasser austreten. Dadurch werden die verschiedenen Entstehungsweisen erklärt.

Destillirt man Glycerin für sich, so verbinden sich der Sauerstoff und Wasserstoff desselben zum Theil für sich zu Wasser, eben so wenn man Fett destillirt. Bei Gegenwart von Schwefel- und Phosphorsäure sind diese es, welche die Wasserbildung erleichtern, bei schwefelglycerinsauren Salzen findet dasselbe statt; sie sind der Schwefelglycerinsäure blos darum vorzuziehen, weil sie durch ihre Consistenz die Destillation erleichtern und ein Ueberschufs an Schwefelsäure leicht vermieden wird.

Acrylsäure.

Das Acrolein nimmt sehr leicht Sauerstoff aus der Luft auf, und verwandelt sich in die Acrylsäure, sehr häufig unter Bildung eines weifsen Körpers.

Läfst man aber, wie schon gesagt, Silberoxyd im Ueberschufs auf Acrolein wirken, so verschwindet der Acroleingeruch, ersteres hat sich zum Theil reducirt und mit dem Silberoxyd ist eine neugebildete Säure, Acrylsäure, verbunden.

Am besten stellt man sich acrylsaures Silberoxyd aus unreinem Acrolein dar, welches man bei der Fettdestillation erhält. Die flüchtigen Oele des Fettdestillates werden rectificirt, die Portionen, welche zwischen 40° C — 60° C übergehen, besonders aufgefangen und über Chlorcalcium rectificirt. Man giebt

das Silberoxyd in einen Kolben oder tubulirte Retorte und verbindet sie mit einem nach aufwärts gerichteten Liebig'schen Kühlapparate so, dafs die im Kühlrohr verdichtete Flüssigkeit von selbst in den Kolben oder Retorte zurückfliefst. Durch einen Welter'schen Trichter giefst man das Acrolein nach und nach auf das Silberoxyd auf. Bald darauf findet eine sehr heftige Reaction statt, die Masse erwärmt sich, es fängt die Flüssigkeit an zu kochen und würde sich gröfstentheils verflüchtigen, wenn die Dämpfe von dem Kühlapparat nicht zurückflössen. Das braune Silberoxyd wird dabei ganz schwarz und die Wände des Kolbens mit einem schwarzen Metallspiegel überzogen. Man läfst den Apparat so lange stehen, bis aller Geruch nach Acrolein verschwunden ist, was oft mehrere Tage dauert. Hierauf giefst man in den Kolben etwas Wasser und destillirt im Wasserbade, um die Oele des Fettdestillates vom Silbersalz zu entfernen. Es gehen dieselben als ganz farbloses, nach Eupion riechendes Oel über. Wenn bei nochmaligem Aufgiefsen von Wasser und Destilliren keine öligen Tropfen mehr übergehen, nimmt man den Kolben weg, setzt mehr Wasser zu und kocht auf um das acrylsaure Silberoxyd im Wasser zu lösen. Die Flüssigkeit wird kochend heifs filtrirt und vor dem Lichte geschützt an einem kühlen Orte erkalten gelassen. Man mufs dieses Auskochen mehrmals wiederholen, um alles Silbersalz auszuziehen. Es bilden sich beim Erkalten am Boden des Gefäfses nufsgrofse Drusen von blumenkohlartigem acrylsaurem Silberoxyd. Die Krystalle, aus welchen diese Drusen bestehen, sind kleine 4seitige Prismen oft mit sammtglänzendem rundlichen Ende ohne Endflächen. Hat sich auf die Drusen noch feiner Staub von reducirtem Silber abgeschieden, so kann man ihn leicht abschlämmen. In der von den Krystallen abfiltrirten Flüssigkeit ist noch Silbersalz gelöst, man benützt sie, um den Rückstand im Kolben mehrmals damit auszukochen. Die letzte Mutterlauge kann man durch Abdampfen nicht concentriren, das Silbersalz wird redu-

cirt, es entweichen Dämpfe von Acryl- und Essigsäure und zuletzt erhält man fast nur reducirtes Silber. Durch das Gefrieren der Mutterlauge erhält man weifse, perlmutterglänzende, schuppige Krystalle.

Die durch das erste Verfahren erhaltenen Krystalle sind noch nicht ganz rein, die nachfolgenden Analysen zeigen eine etwas veränderliche Zusammensetzung. Es scheint ihnen noch etwas von den Oelen des Fettdestillates anzuhängen. Man kann sie auch nicht durch Umkrystallisiren reinigen, sie werden sonst gröfstentheils reducirt. Um sie zu reinigen mufs man einen etwas umständlichen Weg einschlagen. Man zerlegt das acrylsaure Silberoxyd mit Schwefelwasserstoff, sättigt die freie Acrylsäure mit kohlensaurem Natron, verdampft zur Trockne und destillirt die Acrylsäure nochmals aus dem Natronsalz mit Schwefelsäure ab.

Es ist nicht gut, diesen umständlichen Weg abzukürzen indem man das acrylsaure Silberoxyd mit Chlorwasserstoffsäure, oder Chlornatrium, oder geradezu mit Schwefelsäure destillirt, man erhält niemals so reine wässerige Acrylsäure. Die reine wässerige Acrylsäure wird nun kochend heifs mit Silberoxyd gesättigt und heifs filtrirt, aus der erkalteten Flüssigkeit scheiden sich seideglänzende Krystallnadeln von ganz reinem acrylsaurem Silberoxyd ab. Wenn man die wässerige Acrylsäure mit Ammoniak sättigt und durch salpetersaures Silberoxyd kalt fällt, erhält man einen käsigen, von feinen Krystallblättchen glänzenden Niederschlag, aus welchem das ammoniakalische Salz schwer auszuwaschen ist.

Das *acrylsaure Silberoxyd* erscheint in schönen weifsen, seideglänzenden, leichten, biegsamen Krystallnadeln, welche dem Ansehen nach von essigsaurem Silberoxyd kaum unterschieden werden können. Einmal habe ich nach oben angegebenem Verfahren ein feines, sägespänartiges Pulver erhalten, ohne dafs die Zusammensetzung verschieden gewesen wäre. Die Krystalle

enthalten kein Krystallwasser und haben einen scharfen Metallgeschmack, sie sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Am Lichte werden sie langsam geschwärzt, bei 100 C° aber sehr rasch, besonders wenn sie noch sehr feucht sind. Man mufs sie daher in der Leere und Dunkelheit über Schwefelsäure trocknen. Ueber 100° C. erhitzt verpuffen sie ganz schwach, geben einen gelben, sauren Dampf, und dehnen sich zu einem grofsen Geflecht von zahnförmigem Kohlensilber aus, welches erst nach langem Glühen die letzten Spuren Kohle verliert.

Im folgenden gebe ich die Analysen der verschiedenen Krystallisationen dieses Silbersalzes. Das Atomgewicht dieses Salzes kann man nicht auf die gewöhnliche Weise bestimmen. Eine Bestimmung des Silbers als Chlorsilber zeigte, dafs das Salz schwer vollständig zerlegt wird. Ich habe zuletzt das Atomgewicht so ausgemittelt, dafs ich in den gewogenen und bedeckten Porcellantiegel eine so kleine Menge Salz eintrug, dafs bei der Verpuffung nichts herausgeschleudert werden konnte. Bei allmäliger Erwärmung brennt das Salz mit ganz mässiger Verpuffung ab. Hierauf liefs ich den Tiegel wieder erkalten, trug eine neue kleine Menge Salz ein und so fort, bis die ganze abgewogene Menge Salz verbrannt war. Die Analysen wurden mit chromsaurem Bleioxyd gemacht.

I. Blumenkohlartige Krystalle von mehreren Bereitungen.

1) 0,5188 Grm. Salz gaben 0,3983 Grm. Chlorsilber.
2) 0,8924 „ „ „ 0,5245 „ metallisches Silber.
3) 0,639 „ „ „ 0,375 „ „ „
4) 1,104 „ „ „ 0,651 „ „ „

1) 0,7428 Grm. Salz gaben 0,550 Grm. Kohlensäure 0,1305 Grm. Wasser.
2) 0,7505 „ „ „ 0,565 „ „ 0,134 „ „
3) 0,949 „ „ „ 0,1635
4) 0,788 „ „ „ 0,6035 Grm. Kohlensäure 0,1375.

Diese Zahlen gaben:

	1.	2.	3.	4.
Atom des Salzes , .	2337	2300	2300	2292
Wasserfreie Säure .	885	848	848	840

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff . . .	20,35	20,71	—	21,06
Wasserstoff . . .	1,95	1,98	1,91	1,94
Sauerstoff . . .	15,59	14,20	—	13,34
Silberoxyd . . .	62,11	63,11	63,02	63,22
	100,00	100,00	—	100,00.

II. Durch Gefrieren der Mutterlauge erhaltene schuppige Krystalle.

1) 0,6474 Grm. Salz gaben 0,3825 Grm. Silber. 2) 0,4366 Grm. Salz gaben 0,257 Grm. Silber.

1) 0,3705 Grm. Salz gaben 0,276 Grm. Kohlensäure 0,071 Grm. Wasser. 2) 0,547 Grm. Salz gaben 0,085 Grm. Wasser. 3) 0,564 Grm. Salz gaben 0,432 Grm. Kohlensäure 0,094 Grm. Wasser.

Diese Analysen geben:

	I.	II.
Atom des Salzes	2288	2296
Wasserfreie Säure	836	844.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	20,49	—	20,59
Wasserstoff	2,12	1,73	1,85
Sauerstoff	13,94	—	14,34
Silberoxyd	63,45	—	63,22
	100,00	—	100,00.

III. Krystalle, aus kleinen sägespänartigen Prismen bestehend.

0,545 Grm. Salz gaben 0,3255 Grm. Silber; 0,545 Grm. Salz gaben 0,4025 Grm. Kohlensäure 0,0985 Grm. Wasser.

Kohlenstoff	20,31
Wasserstoff	2,00
Sauerstoff	13,54
Silberoxyd	64,15
	100,00.

IV. Ganz reine seideglänzende nadelförmige Krystalle.

0,4775 Grm. Salz gaben 0,2875 Grm. Silber; 0,575 Grm. Salz gaben 0,346 Grm. Silber. 0,4635 Grm. Salz gaben 0,3425 Grm. Kohlensäure, 0,0775 Grm. Wasser.

Diefs entspricht:

	berechnet.		gefunden.
Atom des Salzes	2244	—	2246
Wasserfreie Säure	793	—	794

		berechnet in 100 Thl.		gefunden.
6 At. Kohlenstoff . . .	455,1	— 20,28	—	20,32
6 „ Wasserstoff . . .	37,4	— 1,67	—	1,86
3 „ Sauerstoff	300,0	— 13,37	—	13,19
1 „ Silberoxyd . . .	1451,6	— 64,68	—	64,63
1 At. acryls. Silberoxyd =	2244,1	— 100,00	—	100,00.

Obige Analysen zeigen, dafs die blumenkohlartigen Krystalle noch eine kleine Menge einer Substanz enthielten, welche den Kohlenstoff und Wasserstoff etwas erhöhte. Vollkommen stimmen die Analysen der seideglänzenden Nadeln.

Das acrylsaure Silberoxyd ist also $= C_6 H_6 O_3 + Ag O$, die Acrylsäure im wasserfreien Zustande $= C_6 H_6 O_3$, das Hydrat dieser Säure $= C_6 H_8 O_4$. Die Entstehung des acrylsauren Silberoxydes aus Acrolein ist somit auch klar, denn es ist:

1 At. Acrolein — 1 At. acryls. Silberoxyd.

$$C_6 H_8 O_2 + 3 Ag O = C_6 H_6 O_3, Ag O + 2 Ag + H_2 O.$$

Zur Bestätigung der Zusammensetzung der Acrylsäure suchte ich noch andere acrylsaure Salze darzustellen. Es gelingt sehr schwer, sie in reinem Zustande zu erhalten; sie zerlegen sich leicht, und wenn man lange damit arbeitet, hat man zuletzt essigsaures Salz.

Acrylsaures Natron, dargestellt durch Sättigung der wässerigen Acrylsäure mit kohlensaurem Natron, Abdampfen und Krystallisiren, schiefst in kleinen liniengrofsen, durchsichtigen

Prismen an, welche an der Luft leicht verwittern, salzig bitter schmecken, beim Erwärmen sich aufblähen und in Wasser sehr leicht löslich sind.

Bei der Analyse gaben 0,501 Grm. acryls. Natron bei 100° C. getrocknet 0,2815 Grm. kohlensaures Natron.

Dies giebt:

	gefunden.		berechnet.
Atom des Salzes	1187	—	1183
Wasserfreie Säure	796	—	792
In 100 Theilen: Natron . . .	32,96	—	33,03

Ferner verloren 0,908 Grm. krystallisirtes acrylsaures Natron im Wasserbade 0,0295 Grm. Wasser oder 32,5 pCt., was 3 Atomen Wasser entspricht; die Zusammensetzung ist also von krystallisirtem acrylsaurem Natron $= C_6 H_6 O_3 + Na O + 3$ aq.

Acrylsaurer Baryt. Durch Sättigung von wässeriger Acrylsäure mit kohlensaurem Baryt; zeigt keine Spur von Krystallisation, sondern das Salz trocknet zu einer gummiartigen, spröden Masse ein. Auch die alkoholische Lösung gab keine Krystalle. Der acrylsaure Baryt ist im Wasser leicht löslich, viel schwerer in Alkohol.

Es gaben 0,661 Grm. acrylsaurer Baryt 0,4635 Grm. kohlensauren Baryt, ferner 0,5195 Grm. Salz 0,3635 Grm. kohlens. Baryt, d. i.

	I.		II.		berechnet.
Atomgewicht des Salzes . . .	1760	—	1757	—	1749
Wasserfreie Säure	801	—	800	—	792
in 100 Theilen: Baryt . . .	54,30	—	54,42	—	54,72.

Die Formel des acrylsauren Baryts ist also $= C_6 H_6 O_3 + Ba O$.

Acrylsaures Aethyloxyd. Den Aether der Acrylsäure suchte ich auf zweierlei Weise darzustellen. Erstens indem ich die concentrirte Acrylsäure mit Alkohol und Schwefelsäure destillirte. Das Destillat wurde mit Wasser und kohlens. Natron gereinigt, über Chlorcalcium getrocknet und nochmals rectificirt. Das Pro-

dukt roch nach Ameisenäther, mit einem schwachen Beigeruch nach Meerrettig. Die Analysen gaben 49,3, 49,4, 49,7 pCt. Kohlenstoff und eine wechselnde Menge Wasserstoff. Dieser Kohlenstoffgehalt kommt dem des Ameisenäthers sehr nahe, welcher 49 Procent Kohlenstoff enthält. — Bei einer zweiten Bereitung benützte ich das Natron- und Barytsalz, von welchen ich durch die Analyse sicher war, dafs sie Acrylsäure enthielten. Sie wurden mit Alkohol und Schwefelsäure destillirt und wie im vorhergehenden behandelt. Der nun erhaltene Aether war ganz wasserklar, nicht sehr dünnflüssig, von angenehmem aromatischem Geruch, wie oben schon bemerkt; er kochte bei 63° C. Als dieser Aether über Chlorcalcium gestellt wurde, zog das Chlorcalcium das Wasser an, wurde krystallinisch, durchscheinend, nach Verlauf von 12 Stunden aber ging im Chlorcalcium und in der Flüssigkeit, welche in einem Fläschchen wohl verschlossen waren, eine sehr merkliche Veränderung vor. Der Theil des Chlorcalciums, welcher früher durch das angezogene Wasser durchscheinend krystallinisch war, war nun weifs trübe, pulverig, im Aether beim Schütteln herumschwimmend, der Aether dünnflüssiger, doch von fast unverändertem Geruch. Er wurde nochmals abgegossen und rectificirt.

Bei der Analyse gaben 0,234 Grm. Aether 0,471 Grm. Kohlensäure, 0,1975 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen:

	gefunden.	Essigsaur. Aethyloxyd.		Acryls. Aethyloxyd.		
Kohlenstoff	55,34	54,83	C_8	606,83	C_{10}	758,54	60,28
Wasserstoff . . .	9,38	9,02	H_{16}	99,84	H_{16}	99,84	7,93
Sauerstoff	36,00	36,15	O_4	400,00	O^4	400,00	31,79
	100,00	100,00		1106,67		1258,38	100,00.

Die Zahlen dieser Analyse stimmen also beinahe genau mit der Zusammensetzung des Essigäthers. Ich habe Gründe, diese Verwandlung wirklich anzunehmen, der früher dickflüssige Aether wurde über Chlorcalcium auf einmal dünnflüssiger, der

Geruch, welcher noch dem des Acryläthers glich, kam wohl von einer kleinen Beimengung noch nicht zerlegten Acryläthers, daher auch der kleine Ueberschufs an Kohlenstoff. Da diese ganze Metamorphose in einem geschlossenen Glase vorging, in welchem aufser Acryläther nur noch Wasser und Chlorcalcium war, so kann man sich nur eine annehmbare Vorstellung davon machen in der Voraussetzung, dafs das geschmolzene Chlorcalcium alkalisch war; denn es sind 2 Atome acrylsaures Aethyloxyd, 3 Atome Wasser und 1 Atom Calciumoxyd gleich 2 Atomen Essigäther und 1 Atom essigsaurer Kalkerde.

			Essigsaures. Ae O
2 At. acryls. Ae O	= C_{20} H_{32} O_8	}	2 (C_4 H_6 O_3 + C_4 H_{10} O)
3 „ Wasser	= H_6 O_3	}	Essigsaurer Kalk.
1 „ Kalkerde	= Ca O	}	Ca O + C_4 H_6 O_3
Ca O + C_{20} H_{38} O_{11}	=		Ca O + C_{20} H_{38} O_{11}.

Aus Mangel an Material habe ich die Darstellung des acrylsauren Aethers nicht mehr wiederholen können. Ich bin der Meinung, dafs man diesen Aether unzerlegt erhalten kann, nur darf man ihn nicht zu lange mit Chlorcalcium in Berührung lassen, es darf ferner dasselbe nicht alkalisch seyn, was bei längerem Schmelzen so häufig der Fall ist. Es ist aber auch der Fall möglich, dafs jedesmal bei Behandlung der Acrylsäure mit Schwefelsäure und Alkohol sich gleich Essigsäure bilde.

Acrylsäurehydrat. Das Hydrat der Acrylsäure suchte ich aus trocknem acrylsaurem Silberoxyd durch trocknes Schwefelwasserstoffgas darzustellen. Leitet man trocknes Schwefelwasserstoffgas über acrylsaures Silberoxyd in einer Glaskugel, so findet eine ziemlich heftige Reaction statt, das Silbersalz schwärzt sich und die Masse erwärmt sich so, dafs wie bei Bestimmungen des Atomgewichts mehrmals kleine Verpuffungen stattfinden, welche eine partielle Zerlegung der Säure und Wasserbildung veranlassen. Man mufs daher anfangs die Kugel mit dem Silbersalz mit Eis umgeben und erst zu Ende durch Erwärmung

das Acrylsäurehydrat überdestilliren. Selbst dadurch konnte ich nicht jede Zerlegung und Wasserbildung verhindern.

Durch eine neue Rectification entfernt man den Schwefelwasserstoff daraus. Das Destillat habe ich in 3 Portionen fractionirt und nur die letzte Portion untersucht, von welcher die Analyse zeigte, dafs selbst sie nicht ganz frei von Wasser war. *)

Die gefundene Zusammensetzung giebt in Vergleich mit der Rechnung etwas zu viel Wasserstoff und Sauerstoff, aber genau in dem Verhältnisse wie im Wasser. Es enthielt diese Säure etwas weniger als ein halbes Atom Wasser beigemischt, welches, wie schon gesagt, von einer zu starken Selbsterwärmung des Silbersalzes während der Reduction herstammt. Das Acrylsäurehydrat ist also $= C_6 H_6 O_3 + aq$.

Das Acrylsäurehydrat, von welchem obige Analyse gemacht wurde, war wasserklar, angenehm sauer riechend, nicht unähnlich der Essigsäure mit einem etwas brenzlichen Nebengeruch, etwa nach saurem Braten. Selbst verdünnte Säure hat noch deutlich diesen Nebengeruch. Bis auf 0° C erkaltet wurde sie noch nicht fest. Sie schmeckt rein sauer, in verdünntem Zustande wie Essigsäure, der etwas brenzliches anhängt; mit Wasser läfst sie sich in allen Verhältnissen mischen. Sie kocht über 100°; der Kochpunkt liegt etwa zwischen dem der Ameisen- und Essigsäure, sie läfst sich unverändert überdestilliren. Durch verdünnte Schwefel- und Salzsäure wird sie nicht verändert, wohl aber durch Salpetersäure und andere heftig oxydirende Substanzen. Die Oxydationsproducte sind Essigsäure, Ameisen-

*) Es gaben 0,320 Grm. Acrylsäurehydrat 0,5535 Grm. Kohlensäure und 0,174 Grm. Wasser. Diefs entspricht:

		in 100 Theilen.	
		berechnet.	gefunden.
6 Atome Kohlenstoff . . .	455,2	— 50,29	— 47,57
8 Atome Wasserstoff . . .	49,9	— 5,51	— 6,04
4 Atome Sauerstoff . . .	400,0	— 44,20	— 46,39
1 Atom Acrylsäurehydrat .	905,1	— 100,00	— 100,00

säure, so wie die Oxydationsproducte dieser. Gegen Basen verhält sie sich wie Essigsäure und Ameisensäure, bei langer Behandlung mit alkalischen Basen erhält man zuletzt essigsaure Salze. Die acrylsauren Salze sind alle in Wasser leicht löslich, das schwerst lösliche ist das Silbersalz.

Die Acrylsäure unterscheidet sich schwierig von der verwandten Essig- und Ameisensäure durch den eigenthümlichen Geruch und Geschmack und durch das Verhalten des Silbersalzes.

Ameisensaures Silberoxyd wird schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt, es besteht eigentlich gar nicht, — essigsaures Silberoxyd kann man unverändert auf 100° C. erhitzen, acrylsaures wird bei 100° geschwärzt — essigsaures Silberoxyd kann man in kochendem Wasser unverändert auflösen, acrylsaures nicht, es wird reducirt, nur in der Mutterlauge hält acrylsaures Silberoxyd die Kochhitze aus und selbst da findet stets theilweise Reduction statt, — essigsaures Silberoxyd verbrennt im Porcellantiegel ruhig mit Hinterlassung von Silbernadeln von der Form der Krystalle des Salzes, acrylsaures bläht sich während der Verpuffung bedeutend dendritenförmig auf.

Wenn es leichter wäre, eine gröfsere Menge Acrylsäure darzustellen und dadurch die acrylsauren Salze besser zu studiren, als wie es möglich war, so ergäben sich gewifs noch besser unterscheidende Reactionen.

Obwohl keine Verbindung des Acroleins bekannt ist, aus welcher die Formel desselben ermittelt werden könnte, so erlaubt doch seine Herleitung aus Glycerin, die Bestimmung des spec. Gewichtes seines Dampfes einerseits, so wie die sichere Formel der Acrylsäure anderseits, die Annahme, dafs im Acrolein $= C_6 H_8 O_2$ die Elemente von 1 Atom Wasser aufser dem Radical als Hydratwasser enthalten seyen, dafs also eigentlich zu schreiben sey:

$$\text{Acrolein} = C_6 H_6 O + \text{aq.}$$
$$\text{Acrylsäure} = C_6 H_6 O_2 + \text{aq.}$$

Niemand kann den Zusammenhang dieser beiden Körper untereinander, die Parallele mit Aldehyd und Essigsäure, so wie das Radikal $= C_6 H_6$ verkennen, welches hier zu Grunde liegt. Ich nenne dem Vorschlage Berzelius's gemäfs dieses Radical Acryl $= C_6 H_6$, das Acrolein ist dann Acryloxydhydrat, die Benennung Acrylsäure folgt von selbst.

Ich habe sogar einige Gründe, zu vermuthen, dafs die der acetyligen Säure parallele acrylige Säure existire. — Wenn nämlich, wie ich bei den Reactionen des Acroleins auseinandergesetzt habe, dieses letztere mit salpetersaurer Silberoxydlösung gemischt wird, entsteht ein weifser käsiger Niederschlag, welcher nicht blos beim Kochen, ja selbst beim Abfiltriren und Auswaschen sich ganz reducirt. Der reducirte Präcipitat riecht nach Acrylsäure. Dieser Niederschlag kann nicht Acryloxydhydrat enthalten, es geht ja dasselbe nicht einmal mit Ammoniak eine Verbindung ein, ohne zerlegt zu werden, er kann auch nicht Acrylsäure enthalten, sonst würde er nicht bei gewöhnlicher Temperatur reducirt, er kann nur eine Oxydationstufe enthalten, welche zwischen Acryloxyd und Acrylsäure liegt, d. h. es ist wahrscheinlich, dafs auch acrylige Säure $= C_6 H_6 O_2 + aq.$ existire. Die Parallele zwischen Acryl und Acetyl wäre dann vollständig.

Acryl	$= C_6 H_6$	— Acetyl $= C_4 H_6$.
Acryloxyd . .	$= C_6 H_6 O$	— Acetyloxyd $= C_4 H_6 O$ — hypothetisch.
Acryloxydhydrat (Acrolein)	$= C_6 H_6 O + aq.$	— Acetyloxydhydrat (Aldehyd.) $= C_4 H_6 O + aq.$
Acrylige Säure .	$= C_6 H_6 O_2 + aq.$	— Acetylige Säure $= C_4 H_6 O_2 + aq.$
Acrylsäure . .	$= C_6 H_6 O_2 + aq.$	— Acetylsäure $= C_4 H_6 O_3 + aq.$

Das Acryl wäre mit Formyl isomer, nur verdreifacht. Es läfst sich daraus auch das Auftreten der Ameisensäure und Essigsäure erklären, denn:

1 Atom Acrylsäure	$= C_6 H_6 O_3$
+ 6 Atom Sauerstoff	$= O_6$
3 Atome Ameisens.	$= C_6 H_6 O_9$.

Da das Acryl ein höher zusammengesetztes Radical als Acetyl ist, so können aus ersterem Acetylverbindungen entstehen, denn es enthalten

2 Atom Acrylsäure = C_{12} H_{12} O_6
3 Atome Wasser = H_6 O_3
3 Atome Essigsäure = C_{12} H_{18} O_9

oder wenn man sich beide Zerlegungen zusammen vorstellt, so ist 1 At. Acrylsäure + 1 At. Wasser + 2 At. Sauerstoff = 1 At. Essigsäure + 1 At. Ameisensäure

$$C_6 H_6 O_3 + H_2 O + O_2 = C_4 H_6 O_3 + C_2 H_2 O_3.$$

Wenn man das Aceton als einen Alkohol betrachtet $C_6 H_{12} O_2$, so könnte das Acrolein sein der Aldehyd dieses Alkohols $C_6 H_8 O_2$, die Acrylsäure die ihm correspondirende Säure $C_6 H_8 O_4$.

Als Dumas*) die Action des Kalihydrates auf Glycerin studirte, erhielt er als Zerlegungsproducte Ameisensäure und Essigsäure. Ich habe diese Reaction sowohl bei Ausschlufs der Luft, als in einer offenen Silberschale wiederholt und beim Zerlegen und Destilliren der Salzmasse mit Schwefelsäure im Destillate Ameisen- und Essigsäure wie Dumas gefunden, ohne dafs ich indessen der Vorstellung desselben über die Entstehungsweise beider Säuren vollkommen beipflichte, da mir nun die Existenz des Acryloxydes und der Acrylsäure bekannt ist. Dumas supponirt eine hypothetische Glycerinsäure = $C_6 H_{12}$ O_8 = $C_4 H_8 O_4$ (Essigsäure.) + $C_2 H_4 O_4$ (Ameisensäure.), er meint, diese Säure sey ihm durch eine zu leichte Zerlegbarkeit entgangen und ein glücklicherer Chemiker könnte sie finden.

Wenn man Glycerin mit Kalihydrat erwärmt, so wird zu Anfang der Reaction das dickflüssige Glycerin und feste Kalihy-

*) Diese Annal. Bd. XXXV. S. 158.

drat fast dünnflüssig. Wird die Reaction so weit geführt, dafs die ganze Salzmasse weifs und trocken ist, ohne zu glühen und die Temperatur zu weit zu treiben und wird die rückständige Masse mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, so erhält man neben den beiden genannten Säuren auch eine kleine Menge Acrolein, unverkennbar durch seinen Geruch. Wenn aber Acrolein bei dieser Reaction auftritt, so mufs das Glycerin zuerst 3 Atome Wasser abgeben (daher das Dünnflüssigwerden der Masse) und die Entstehung der beiden Säuren aus Acrylsäure ist von selbst erklärt. Die aus dem Kali abdestillirte Ameisen- und Essigsäure kann sogar beträchtliche Mengen Acrylsäure enthalten, ohne dafs der Geruch und die gewöhnlichen Reactionen sie zu erkennen geben. Die Existenz der Acrylsäure und ihre Ableitung aus Glycerin macht also die Existenz der hypothetischen Glycerinsäure Dumas' sehr zweifelhaft.

Döbereiner hat vor kurzem *) bei einer Reaction von Glycerin auf Platinschwarz, auch eine Glycerinsäure vermuthet. Aus dem vorhergehenden ist aber sehr wahrscheinlich, dafs, wenn es Döbereiner gelingen wird, die vermuthete Glycerinsäure darzustellen, das Product entweder Acrylsäure oder Ameisen- und Essigsäure seyn werde.

Im Destillate der Fette ist Essigsäure enthalten, bemerken alle Chemiker. Die fetten Säuren aber für sich destillirt, geben keine Essigsäure, sondern andere Zerlegungsprodukte. Die Gegenwart der Essigsäure im Fettdestillate war mir daher so lange zweifelhaft, als mir ihr Ursprung dunkel war. Im frischen Fettdestillate ist wirklich eine kleinere Menge Essigsäure enthalten, als wenn man es mit Wasser längere Zeit stehen läfst. Wird das Wasser dann abgezogen und mit kohlensaurem Natron gesättigt, so erhält man beim Abdampfen eine reichliche Krystallisation von essigsaurem Natron. Das Silbersalz, welches aus diesem

*) Erdmann's Journal. Bd. XXVIII. S. 498.

Natronsalz dargestellt war, zeigte auch genau die Eigenschaften und Zusammensetzung des essigsauren Silberoxydes. Es gaben 0,6375 Grm. von diesem Silbersalz 0,455 Grm. Silber, daher:

		gefunden.		essigs. Silberoxyd. berechnet.
Atom des Salzes	=	2093	—	2092,5
Atom der wasserfreien Säure	=	641	—	640,9

Die Mutterlauge, aus welcher das essigsaure Natron herauskrystallisirt war, enthielt noch etwas essigsaures Salz, als aber dieses in Silbersalz umgewandelt wurde, gaben die Abwaschflüssigkeiten nach langsamem, freiwilligem Verdampfen deutliche blumenkohlartige Krystalle von acrylsaurem Silberoxyd. Sie waren von reducirtem Silber stark schwarz gefärbt, liefsen sich durch Abwaschen auch nicht reinigen, ich hätte aber doch gerne meine Beobachtung mit einer Analyse belegt. Als ich aber die Krystalle in Ammoniak löste und mit Salpetersäure wieder fällte, erhielt ich einen Niederschlag von essigsaurem Silberoxyd, denn es gaben: 0,609 Grm. dieses Salzes 0,386 Grm. Silber, diefs giebt:

	gefunden.		essigs. Silberoxyd. berechnet.
Atom des Salzes . . .	2132	—	2092,5
Wasserfreie Säure . .	680	—	640,9

Die Essigsäure im Fettdestillate stammt also der Hauptmasse nach aus dem Destillationsproducte des Glycerins, dem Acryloxyde und der Acrylsäure.

Wenn man die im Vorhergehenden angeführten Zerlegungsprodukte des Glycerins übersieht, so kann man sich einiger Betrachtungen über die Constitution des letzteren nicht enthalten. Das Glycerin ist nach den Versuchen von Pelouze mit den schwefelglycerinsauren Salzen = $C_6 H_{14} O_5 + aq.$, das Acryloxydhydrat, das Destillationsprodukt desselben, ist aber =

*) Diese Annalen Bd. XXXVI. S. 55.

C_6 H_8 O_1 + aq. Stenhouse *) hat aber bei der Untersuchung des Palmitins einen Körper an 2 Atome Palmitinsäure gebunden gefunden, dessen Zusammensetzung der des Acryloxydhydrates entsprach. Schon Liebig hat sich damals geäufsert, dafs es möglich sey dafs Glycerin mit einer verschiedenen Anzahl von Wasser-Atomen in den Fetten vorkommen könne. Playfair hat andrerseits im Myristin **) eine Glycerinverbindung gefunden, in welcher 4 Atome Myristinsäure die Elemente des Acryloxydhydrates enthielten. Dumas ***) führt ebenfalls eine Analyse des Stearins von Pelouze an, nach welcher 2 Atome Talgsäure mit dem Körper C_6 H_8 O_2 in Verbindung waren. Liebig und Pelouze †) haben das Stearin aus dem Hammeltalg untersucht und nach den damaligen Kenntnissen der Talgsäure und des Glycerins die Constitution des untersuchten Stearins beurtheilt. Sie berechneten daraus, dafs im Stearin 2 Atome Talgsäure, 1 Atom Glycerin (= C_6 H_{14} O_5) und 2 Atome Wasser enthalten seyen. Wenn man die 8 Analysen dieser berühmten Chemiker vergleicht, so stimmen sie alle im Wasserstoff sehr genau überein, die Differenz ist nur 0,1 pCt., die niedrigste gab 12,29, die höchste 12,38 pCt. Wasserstoff. Wenn man den Kohlenstoff vergleicht, so findet sich darin eine Differenz der einzelnen Analysen bis auf ein Procent. Da man bei Analysen einer und derselben Substanz, bei welchen der Wasserstoff übereinstimmt, jene gewöhnlich für die bessere nimmt, welche mehr Kohlenstoff gab, (wenn nicht eine den Kohlenstoff erhöhende Verunreinigung vorauszusetzen ist) so kann man die unter Nr. I. angeführte Analyse als die beste annehmen. Es gab nach Nr. I. 0,4194 Grm. Stearin 1,170 Grm. Kohlensäure und 0,466 Grm. Wasser. Dies entspricht folgender Formel:

---

*) Diese Annal. Bd. XXXVI. S. 55.
**) Diese Annal. Bd. XXXVII. S. 157.
***) Traité de Chimie Bd. VI. S. 607.
†) Siehe diese Annal. Bd. XIX. S. 264.

			In 100 Theilen. berechnet.	gefunden.
74 Atome	Kohlenstoff	5613,2	— 76,90	— 76,71
142 Atome	Wasserstoff	886,0	— 12,14	— 12,35
8 Atome	Sauerstoff	800,0	— 10,96	— 10,94
1 Atom	Stearin	= 7299,2	— 100,00	— 100,00.

Es geben aber

1 At. Talgsäurehydrat = C_{68} H_{136} O_7

1 At. Acryloxyd = C_6 H_6 O_1

Die Elemente von 1 At. Stearin = C_{74} H_{142} O_8.

Man kann nach den vorausgeschickten Thatsachen den gerechten Zweifel erheben, ob denn in den Stearinen wirklich das Glycerin C_6 H_{14} O_6, oder ob nicht wahrscheinlicher Acryloxyd oder Acryloxydhydrat sich darin befinde. Die Analysen sprechen für letztere Ansicht, nur eine Eigenschaft des Acryloxydhydrates ist dagegen. Wird nämlich Acryloxydhydrat mit Kali behandelt, so wird es augenblicklich zerlegt und verharzt. Es wäre aber anderseits möglich, dafs bei der Abscheidung des Acroleins aus Fetten im Entstehungsmomente Wasser gebunden und somit Glycerin gebildet würde. Eine erneuerte Untersuchung der verschiedenen Talgarten könnte allein darüber Aufschlufs geben.

Indifferente Zerlegungsproducte des Acryloxydhydrates.

Ich führe hier mehrere Zerlegungsproducte des Acryloxydhydrates an, welche ich weniger untersucht habe, theils weil es zu schwierig ist, sie in gehöriger Menge rein zu bekommen, theils weil sie von minderem Interesse sind, indem sie sich alle mehr oder weniger indifferent verhalten, ihre Natur, Formel und Ableitung somit viel Unbekanntes und Unbestimmtes darbietet.

Disacryl nenne ich den weifsen Körper, welcher sich unter den verschiedensten Verhältnissen aus dem Acryloxydhydrate bildet. Wenn Acrolein mit Wasser lange Zeit steht, so setzt sich

in letzterem ein weifser flockiger Körper ab, die wässerige Flüssigkeit reagirt sauer. Durch Abfiltriren und Auswaschen erhält man das *Disacryl* rein. — Wenn man die flüchtigsten Producte des Fettdestillates mit Wasser stehen läfst, so bildet sich auch Disacryl, die wässerige Flüssigkeit reagirt auch sauer, es sind nur beide mit den Kohlenwasserstoffen der Fette verunreinigt. Das Disacryl mufs daher noch zur Reinigung mit Alkohol und Aether ausgewaschen werden.

Das Disacryl ist in trockenem Zustande ein feines, lockeres, weifses, nicht krystallinisches, durch Reiben stark elektrisches Pulver, bevor es getrocknet oder so lange es noch im Wasser suspendirt ist, erscheint es in weifsen käsigen Flocken. Es ist geschmack- und geruchlos, in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen, Säuren und Alkalien vollkommen unlöslich und unzersetzbar. Durch schmelzendes Kalihydrat wird es erst langsam gelöst; wird die geschmolzene Masse im Wasser gelöst und mit einer Säure zerlegt, so scheiden sich weifsliche Flocken ab.

Es gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd: 1) 0,365 Grm. Disacryl bei 100° getrocknet 0,8115 Grm. Kohlensäure und 0,245 Grm. Wasser. 2) 0,3775 Grm. Disacryl bei 100° getrocknet 0,8395 Grm. Kohlensäure und 0,2516 Grm. Wasser.

Also in 100 Theilen:

		berechnet.	gefunden.	
			1)	2)
10 Atome Kohlenstoff . .	758,5	60,87	61,15	61,17
14 Atome Wasserstoff . .	87,4	7,01	7,46	7,40
4 Atome Sauerstoff . .	400,0	32,12	31,39	31,43
1 Atom Disacryl =	1245,9	100,00	100,00	100,00.

Die empirische Formel C_{10} H_{14} O_4 ist also der einfachste Ausdruck für die Zusammensetzung des Disacryl's, sie entbehrt aller Controlle, weil es keine Verbindungen eingeht.

Zieht man von 2 Atomen Acryloxydhydrat die Elemente von Disacryl ab:

2 Atom Acryloxydhydrat $= C_{12} H_{16} O_4$
1 Atome Disacryl $= C_{10} H_{14} O_4$

so bleibt $= C_2 H_2$ Kohlenstoff und Wasserstoff, also zu gleichen Atomen, wie im Formyl oder Acryl, zurück, welche durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in Acrylsäure, Ameisensäure und durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasser in Essigsäure verwandelt werden können.

Es ist nun gleichgültig, ob man sich vorstellt, dafs sich erst Acrylsäure und dann erst ihre beiden Zerlegungsproducte, Ameisen- und Essigsäure, bilde, oder dafs letzteres unmittelbar geschieht. Der Versuch hat indessen mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit gezeigt, dafs im sauren Wasser des Disacryl's alle drei Säuren sich vorfinden. Sättigt man dieses Wasser mit kohlensaurem Natron, dampft ab und krystallisirt, so erhält man dreierlei Natronsalze, welche fast unmöglich ganz rein von einander zu scheiden sind, da alle drei unter einander anschiefsen. Die genommenen Atomgewichte können daher auch nur annäherungsweise übereinstimmen, sie entscheiden indessen mit genügender Sicherheit über die Gegenwart der genannten drei Säuren, da eine vierte und fremde Säure dabei nicht zu vermuthen ist.

Man mufs die dreierlei Krystalle von einander aussuchen. Am meisten erhält man vom essigsauren Salz.

Von den Krystallen des essigsauren Natrons gaben: 0,345 Grm. bei 100° getrocknet 0,4710 Grm. schwefelsaures Natron:

	gefunden.		berechnet.
Atom des Salzes	1031	—	1032
Atom der wasserfreien Säure	640	—	640,9.

Die Krystalle, welche dem acrylsauren Natron ähnlich waren, würden zur Reinigung mit Schwefelsäure destillirt, das Destillat mit Silberoxyd gesättigt. Es bildete sich ein blumenkohl-

artiges, dem acrylsauren Silberoxyd ähnliches Salz. Davon gaben 0,433 Grm. Salz 0,269 Silber, oder

	gefunden.		berechnet.
Atom des Salzes	2176	—	2244
Atom der wasserfreien Säure	724	—	792.

Es scheint diesem Salz noch etwas essigsaures beigemischt gewesen zu seyn.

Das dritte, dem ameisensauren ähnliche Natronsalz, aus der Lauge zuletzt angeschossen, zeigte bei der Zerlegung den Geruch nach dieser Säure, das Atomgewicht ergab sich aber, vielleicht durch Beimengung von kohlensaurem Natron, etwa um 100 zu klein. Es gaben 0,4245 Grm. Salz 0,382 Grm. kohlensaures Natron:

	gefunden.		berechnet.
Atomgewicht des Salzes	742	—	844
Atomgewicht der wasserfreien Säure	351	—	464.

Es bildet sich also beim Entstehen des Disacryls durch Aufnahme von Sauerstoff nebenbei Acrylsäure und ihre Zerlegungsproducte. Dadurch ist auch erklärt, woher die saure Reaction, wenn ein Tropfen Acryloxydhydrat auf Lackmuspapier gebracht, zu Disacryl gesteht.

Wenn ganz reines Acryloxydhydrat in vollkommen trockenem Zustande in eine Glaskugel vollkommen luftdicht verschlossen wird, so verschwindet nach einiger Zeit alle Flüssigkeit, es ist dafür in der Kugel ein dem Disacryl ganz gleicher Körper entstanden. Ich habe diesen Körper der Analyse nicht unterworfen, aus Mangel an Material und weil er in seinen Eigenschaften ganz mit Disacryl übereinstimmt. Wenn eine solche Glaskugel nach mehreren Wochen geöffnet wird, so bemerkt man noch etwas den heftigen Acrylgeruch. Der feste weifse Kuchen mit feuchtem Lackmus berührt, reagirt nicht sauer, giebt man aber einen Tropfen Lackmustinktur darauf, so entsteht im nächsten Moment saure Reaction. Es konnte sich bei Abschluſs

der Luft keine Säure bilden neben Disacryl, in welcher Form aber $C_2 H_2$ darin enthalten waren, läfst sich vorläufig nicht entscheiden. Ich hatte Acrolein 2 Jahre lang in einer Glaskugel verschlossen. Beim Festwerden und der Bildung des Disacryls bekam die starkwandige Kugel einen Sprung. Beim Oeffnen dieser Kugel war aller Acrylgeruch verschwunden, dafür aber roch das Disacryl stark nach Acrylsäure und gab auch gleich saure Reaction. Es war also Sauerstoff aus der Luft durch den Sprung eingetreten.

Disacrylharz nenne ich einen Körper, der sich einmal unter ganz gleichen Verhältnissen und aus ganz gleichen Substanzen wie das Disacryl bildete, der im äufseren Ansehen von letzterem auch nicht zu unterscheiden, dafür aber durch seine Reactionen wesentlich verschieden war. Das Disacrylharz ist lufttrocken weifs, pulverig wie Disacryl, schmilzt bei 100° zu einer durchsichtigen, blafsgelben Masse, welche nach dem Erkalten spröde wie Harz, im Wasser nicht, dafür aber leicht in Alkohol und Aether, sowie in Alkalien, löslich ist. Aus der geistigen Auflösung scheidet es sich beim Verdampfen des Alkohols ohne Spuren von Krystallisation in spröden, glänzenden Schuppen ab. Daraus war es ferner durch Wasser und aus der alkalischen Lösung durch Säuren leicht abscheidbar. Die Flüssigkeit wurde dabei, wie bei ähnlicher Behandlung von Harzen, milchig, durch Erwärmen backte das abgeschiedene Harz wieder zusammen. Die geistige Auflösung reagirte deutlich sauer und gab Niederschläge mit Bleioxyd- und Kupferoxydsalzen, sowie überhaupt mit den Salzen der schweren Metalloxyde. Das Disacrylharz ist sehr schwer zu trocknen; nachdem es lange über Schwefelsäure in der Leere getrocknet wurde, verlor es im Wasserbade noch mehrere Tage am Gewicht.

Davon gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt:

0,673 Grm. Harz 1,6293 Grm. Kohlensäure, 0,448 Grm. Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

		berechnet.	gefunden.
20 At. Kohlenstoff . .	1517,1	— 66,56	— 66,58
26 At. Wasserstoff . .	162,2	— 7,12	— 7,39
6 At. Sauerstoff . . .	600,0	— 26,32	— 26,03
	2279,3	— 100,00	— 100,00.

Die Formel C_{20} H_{26} O_6 ist der nächste Ausdruck für die procentische Zusammensetzung des Disacrylharzes. Die Formel C_{10} H_{12} O_3 erfordert 6,6 Procent Wasserstoff, und die Formel C_{10} H_{14} O_3 aber 7,6 Procent Wasserstoff.

Vergleicht man die Elemente des Disacrylharzes mit denen des Disacryls, so hat man:

2 Atome Disacryl $=$ C_{20} H_{28} O_8 $=$ 1 At. Disacrylharz C_{20} H_{26} O_6 $+$ 1 At. Wasser $+$ O_2;

Das Disacrylharz enthält also 1 At. Wasser und Sauerstoff weniger, als das Disacryl. Es scheint, dafs damals, als ich das Disacrylharz von der Flüssigkeit abfiltrirte, die Bildung des Disacryls noch nicht beendigt war, dafs also Disacrylharz ein Zwischenkörper ist, zwischen Acryloxyd und Disacryl.

Acrylharze.

Wenn Acryloxydhydrat mit Lösungen alkalischer Basen behandelt wird, findet eine sehr heftige Reaction statt, der Acroleingeruch verschwindet, dafür entsteht ein Geruch nach Zimmet wie bei Aldehydharz, es hat sich ein Harz gebildet, welches theils an die Basis gebunden ist, theils frei sich abscheidet. Diese Reaction konnte ich aus Mangel an Substanz mit keiner so grofsen Menge von reinem Acryloxydhydrat unternehmen, um die entstandenen Producte einer Analyse unterwerfen zu können. Allein mit Acryloxydhydrat, welches noch Kohlenwasserstoffe der fetten Säuren enthielt, habe ich die Reaction in gröfserem Maafsstabe mit Kalkerde angestellt. So wie man Acrolein auf Kalkhydrat bringt, wird die Flüssigkeit braun, und das Kalkhydrat umgiebt eine braune, dendritenförmige Harzmasse. Die

Flüssigkeit wurde abgegossen, auf die Harzmasse ein Gemisch von Alkohol und Aether gegeben, wodurch ein Theil aufgelöst wurde. Der Aether und Alkohol wurde davon abdestillirt, der Rückstand, mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure versetzt, liefs ein reichliches, lichtgelbes, nach Zimmet riechendes Pulver fallen. Diefs wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ich bezeichne es mit A. Der in Aether und Alkohol unlösliche Rückstand sammt dem Kalk wurde mit kaltem und heifsem Wasser behandelt. Ein Theil B löste sich auf, ein anderer C blieb selbst nach längerem Kochen mit Wasser unlöslich. Die Lösung von B war gelb und ganz klar. Ein Theil Ba wurde mit Salzsäure zersetzt; es schieden sich gelbe Flocken ab. Diese wurden nochmals mit Kalkhydrat verbunden und dann durch Salzsäure abgeschieden. Der andere Theil Bb wurde blos mit Salzsäure zerlegt und die gelben Flocken auf dem Filter gut gewaschen. Der Körper C wurde blos auf dem Filter mit Salzsäure und Wasser gewaschen. Ich habe diese 4 Körper A, Ba, Bb, C blos der Analyse unterworfen, ohne viele Versuche damit angestellt zu haben. Sie trocknen alle im Wasserbade sehr schwer und bieten zur Analyse noch die Schwierigkeit dar, dafs sie durch Reiben alle negativ elektrisch werden, beim Einfüllen in die Verbrennungsröhre an der äufseren Seite derselben ankleben, daher leicht Verlust veranlassen. Ich führe die Resultate der Analysen ebenfalls nur an, um andere, welche diese Untersuchung weiter führen, davon in Kenntnifs zu setzen.

Es gaben:

A		0,2865	Gr.	Subst.	0,615	Gr.	Kohls.	0,1715	Gr.	Wasser.
Ba		0,422	„	„	0,9045	„	„	0,2595	„	„
Bb	1)	0,133	„	„	0,2844	„	„	0,0842	„	„
	2)	0,3295	„	„	0,712	„	„	0,207	„	„
	3)	0,393	„	„	—	„	„	0;250	„	„
C		0,223	„	„	0,487	„	„	0,150	„	„

Diese Analysen geben in 100 Theilen:

	A	Ba	Bb 1)	Bb 2)	Bb 3)	C
Kohlenstoff	59,03	58,94	58,88	59,41	—	60,04
Wasserstoff	6,69	6,74	7,03	6,98	7,07	7,47
Sauerstoff	34,28	34,26	34,09	33,61	—	32,44
	100,00	100,00	100,00	100,00	—	100,00.

Die Zusammensetzung dieser Körper nähert sich der des Disacryls, die mangelhaften Versuche darüber erlauben aber keine weiteren Schlüsse.

Somit hätte ich das Ergebnifs meiner Versuche über die Destillationsproducte des Glycerins mitgetheilt; ich weifs selbst recht gut, dafs sich noch allerlei Fragen daran knüpften, welche ich theils nur unvollständig, theils gar nicht zu lösen vermochte. Die Schwierigkeit, sich eine gehörige Menge Substanz zu verschaffen, und die Wirkung auf die Augen, war die einzige Ursache daran. Sollte es einmal gelingen, Acryloxydhydrat aus anderen Substanzen in gröfserer Menge darzustellen, so werden diese Fragen leicht gelöst werden. Mannazucker steht z. B. dem Glycerin so nahe, dafs ich versuchte, daraus Acrolein darzustellen. Das Destillat riecht stark darnach, doch gelang es mir nicht, den Körper zu isoliren. Wer je dem Brande einer Zuckerfabrik in der Nähe beiwohnte, kennt den fürchterlichen Geruch, welcher die Augen der Löschenden vernichtet und entzündet; man kann die grofse Aehnlichkeit desselben mit Acryloxydhydrat nicht verkennen. Versuche, welche ich auch in dieser Beziehung anstellte, liefsen mich ohne entscheidende Resultate.

Ueber die Gegenwart der Ameisensäure in faulendem Kiefernreisig;

von *Demselben.*

Die saure Reaction des käuflichen Terpentinöls stammt von Ameisensäure her, welche sich durch Oxydation aus demselben

bildet. Weppen*) hat wirklich aus Terpentinöl durch oxydirende Mittel Ameisensäure erhalten, und somit die Erklärung der Bildung derselben gegeben. Zur Bestätigung der Bildung dieser Säure aus Terpentinöl mag folgendes Faktum dienen.

Ein Gutsbesitzer in Böhmen hat sich vor einem Jahr der Kiefernreisige als Unterstreu bedient und sie nach dem Gebrauche in einem Haufen von etwa 6 Kubikklaftern Inhalt aufgeschichtet. Diese Reisige lagen viele Monate aufgeschichtet in freier Luft, als sie aber vor Kurzem zu Dünger weggefahren werden sollten, verbreitete sich aus dem Inneren des Haufens ein heftiger Ameisengeruch, ohne dafs Spuren von diesen Thieren zu entdecken gewesen wären, was schon der ganz nasse und dichte Zustand des Haufens verhinderte. Herr Professor Zippe übergab mir etwa ein Pfund von der inneren Masse des Haufens zur Untersuchung. Sie bestand aus einem zusammengepreſsten Gemenge von dünnen Kiefernästen und Nadeln, welche durch Fäulnifs ganz schwarz und feucht waren. Schon von der Ferne verbreitete sie einen heftigen Geruch nach Ameisensäure, mit Lackmuspapier berührt reagirte sie stark sauer. Mit Wasser angerührt gab sie im Filtrat eine gelbbraune Flüssigkeit von rein saurem Geschmack und stark saurer Reaction. Diese Flüssigkeit wurde für sich destillirt, das saure Destillat mit kohlensaurem Natron gesättigt und abgedampft. In der abgedampften Lauge war die Ameisensäure mit allen ihren Eigenschaften leicht nachzuweisen. Mit Schwefelsäure entwickelte sich der deutliche Geruch nach Ameisensäure, mit neutralen Eisenoxydsalzen entstand eine blutrothe Färbung, wie durch essigsaure Salze, salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxydul wurden damit leicht zu Metall reduzirt.

Die bedeutende Menge Ameisensäure in diesem faulenden Kiefernreisig kann wohl nur von dem enthaltenen Terpentinöl

*) Diese Annalen Bd. LI. S. 295.

abgeleitet werden, welches bei der Fäulnifs durch Oxydation die Ameisensäure gab. Die Waldameisen errichten ihre Haufen fast ausschliefsend aus Fichten- und Kiefernnadeln, es knüpft sich die Frage daran, ob die Säure der Ameisen blos ein Product des Lebensprozesses derselben ist, oder ob nicht, wie im vorliegenden Falle, ein Theil derselben vorher schon durch Oxydation des Terpentinöls entstanden, von den Ameisen aufgenommen und unverändert excernirt wird.

Ueber das weifse und schwarze Salz vom Hochofen in Mariazell in Steyermark;

von *Demselben.*

Unter diesem Namen kommen seit einiger Zeit Salzmassen vor, welche von dem Hochofen in Mariazell herstammen und wovon besonders das weifse Salz zur galvanischen Vergoldung verwendet wird. Herr Löwe in Wien theilte mir von diesen Salzmassen nebst folgenden Notizen mit.

Es sind eigentlich drei Producte zu unterscheiden, die sich am Hochofen in Mariazell bilden, welche 1) das weifse, 2) das schwarze und 3) das graue Salz genannt werden. Das weifse Salz fliefst tropfenweise bei dem Lichtloche heraus, welches die Hochöfen mit geschlossener Brust gewöhnlich haben, um bei Nachtzeit durch Entzündung der ausströmenden Gase Licht in der Hütte zu haben. Es setzt sich unterhalb des Lichtlochs in erstarrten Zapfen an. Das schwarze Salz findet man in den Röhren, durch welches die Gase auf der Gicht streichen. Diefs scheint der bläuliche Rauch im condensirten Zustande zu seyn, welcher bei Betrieb des Hochofens mit heifser Luft aufsteigt und bei Anwendung passender Apparate im Grofsen gewonnen werden könnte. Das graue Salz setzt sich oberhalb des Lichtloches

an und ist von gleicher Beschaffenheit mit dem weifsen Salz, nur mit schwarzem Pulver gemengt. Der Hochofen, von dem hier die Rede ist, hat eine geschlossene Brust, wird mit Holzkohlen und erhitzter Gebläseluft getrieben, die beiläufig auf eine Temperatur von 350° C. getrieben wird. Herr Löwe bedient sich des weifsen Salzes zur galvanischen Vergoldung
kington und Ruolz, indem er es vorher im Porcellantiegel schmilzt und eine Auflösung davon mit der neutralen Goldlösung mischt.

Die Probe des weifsen Salzes, welche ich zur Untersuchung erhielt, besteht aus weifsen, gelblichen, röthlichen, trauben-nierenförmigen, tropfsteinartigen Salzmassen. In Berührung mit Luft riechen sie stark nach Blausäure und Ammoniak, in heifsem und kaltem Wasser lösen sie sich leicht auf bis auf einen geringen schwarzen Rückstand. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch und riecht wie das Salz an der Luft. Setzt man zur Auflösung des Salzes eine Säure zu, so entsteht heftiges Aufbrausen, das entweichende Gas riecht nach Blausäure, Cyansäure und enthält überdiefs Kohlensäure, im Rückstand ist ein entsprechendes Kali- und Ammoniaksalz, nebst einer kleinen Menge Berliner Blau. Zerlegt man das Salz mit Schwefelsäure und kocht, bis kein Gas mehr entweicht und setzt man zugleich salpetersaures Silberoxyd zu, so entsteht kein Niederschlag mehr. Es ist also kein Chlor darin. — Versetzt man die Auflösung des Salzes mit einer Eisenoxydlösung, so entsteht erst ein blaugrüner, dann rostbrauner Niederschlag. Wird Säure im Ueberschufs hinzugesetzt, so verschwindet unter Aufbrausen der rothbraune Niederschlag und Berliner Blau bleibt zurück. Wird das weifse Salz in Alkohol gelöst, so krystallisirt aus dem Alkohol ein Salz in dem chlorsauren Kali ähnlichen Krystallen, mit allen Eigenschaften des cyansauren Kali's. Ist das weifse Salz mit Alkohol vollständig ausgezogen, so bleibt noch ein schwarzer Rückstand, wird dieser mit Wasser ausgekocht, so erhält man eine Flüssigkeit, wel-

Herr Professor Redtenbacher hat mich veranlafst, in seinem Laboratorio das Meerrettigöl zu untersuchen, welches noch das Interesse einerseits darbot, dafs Meerrettig ähnlich wie Senf als eine gleich allgemein beliebte Würze zu Speisen verwendet wird, anderntheils war zu vermuthen, dafs, wenn auch Meerrettigöl und Senföl nicht identisch sind, doch irgend eine nähere Beziehung zwischen beiden herauszufinden wäre.

Das Senföl ist bekannter Weise im Saamen als solches nicht enthalten, es entsteht erst im zerstofsenen Saamen in Berührung mit Wasser auf eine analoge Weise, wie aus Amygdalin das Bittermandelöl. In der Wurzel des Meerrettigs ist das Oel schon fertig gebildet, denn wenn man sie zerschneidet oder zerreibt, entsteht der unverkennbare Geruch davon augenblicklich. Die Meerrettigwurzel enthält auch so viel Wasser, dafür kein fettes Oel, dafs, wenn schon ursprünglich ähnliche Substanzen wie im Senfsaamen enthalten wären, die bekannte Zerlegung wie im Senf hier in der Wurzel von selbst vor sich gehen müfste.

Zur Darstellung des Meerrettigöls wurde die Wurzel aus der Gegend von Malin in Böhmen verwendet, wo jährlich ungeheure Massen von Meerrettig gezogen werden, welcher in Oesterreich und Bayern Kren genannt wird. Anfangs habe ich die Destillation in einer kupfernen Blase mit zinnernem Helm vorgenommen, ich erhielt sehr wenig Oel, dafür war Blase und Helm an der Innenseite vom Schwefel ganz geschwärzt.

Ich nahm daher die späteren Destillationen in grofsen gläsernen Retorten vor, welche in Böhmen leicht und billig zu haben sind.

Die Wurzel wird in kleine Stücke geschnitten und mit $^2/_3$ ihres Gewichts Wasser in die Retorte gegeben, diese in's Sandbad gesetzt und mit Zufügung des Woulf'schen Apparates und guter Abkühlung der Destillation unterworfen. Am Boden der Vorlagen findet sich das Oel von hellgelber Farbe. Das erhal-

tene Wasser der ersten Destillation wird statt reinem Wasser bei den folgenden Destillationen genommen.

100 Pfund Meerrettig geben etwa 5 — 7 Drachmen rohes Oel. Das bei der ersten Destillation erhaltene Oel wird etwa mit 4 Theilen Wasser nochmals überdestillirt, und über Chlorcalcium gestellt, wo man es ganz rein erhält.

Das so erhaltene Oel ist ganz wasserklar, höchstens schwach gelb gefärbt, mit der Zeit wird die Farbe dunkler. Specifisches Gewicht = 1,01. Der Geruch ist durchdringend, zu Thränen reizend, von dem Geruch des Senföls nicht zu unterscheiden. Der frische Meerrettig hat aufser dem Geruch nach diesem Oel noch einen Rübengeruch, ist das Oel daraus abdestillirt, so bleibt der einfache Rübengeruch unverändert an die Wurzel gebunden zurück. Ein Tropfen auf die Haut gebracht, verursacht heftiges Brennen und zieht Blasen, wie Senföl. In Alkohol und Aether ist es leicht, in Wasser schwer löslich. Von Chlorgas wird es unter Bildung von Salzsäure und Chlorschwefel in eine dicke, dunkelgefärbte Masse verwandelt, welche bei 100° schmilzt. Bei Behandlung mit Alkohol bleibt ein zäher Körper mit Geruch nach geschmolzenem Schwefel zurück.

Concentrirte Salpetersäure wirkt sehr heftig darauf, unter Entwickelung von Stickoxydgas und unter Abscheidung einer porösen Masse von schwefelgelber Farbe (Nitrosinapylharz). Bei langsamer Einwirkung von Salpetersäure wird das Oel ganz zerstört, der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt. Es ist eben so schwer, wie beim Senföl, allen Schwefel vollständig in Schwefelsäure zu verwandeln.

Schwefelsäurehydrat wirkt sehr heftig darauf, es entwickelt sich schweflige Säure.

Mit Ammoniak giebt Meerrettigöl unter denselben Verhältnissen wie Senföl eine auf gleiche Weise krystallisirte Verbindung.

Bei der Digestion mit frisch gefülltem Bleioxyd, und Verdampfen zur Trockne im Wasserbade, erhält man Schwefelblei,

und einen dem Sinapolin ähnlichen Körper. Der Geruch des Meerrettigöls, sein specifisches Gewicht, sowie seine Reactionen, sind so identisch mit Senföl, dafs die Analyse nur diese Identität noch bestätigen konnte.

Es gaben:

0,3328 Grm. Meerrettigöl 0,5858 Kohlensäure, 0,1575 Wasser.

Diefs entspricht genau der Zusammensetzung des Senföls:

			In 100 Theilen: berechnet.		gefunden.
8 At.	Kohlenstoff . .	606,83	— 48,60	—	48,41
10 „	Wasserstoff . .	62,40	— 5,00	—	5,26
2 „	Stickstoff . . .	177,04	— 14,18		
2 „	Schwefel . . .	402,33	— 32,22		
1 At.	Senföl =	1248,60	— 100,00.		

Die Ammoniakverbindung war weifs, schön krystallisirt, in Alkohol, Aether und Wasser löslich, geruchlos, bitter schmeckend, in der Wärme schmelzend, in der Kälte krystallinisch erstarrend. Mit Quecksilberoxyd und Bleioxydhydrat bildet sich Schwefelmetall, die Flüssigkeit enthält einen dem Sinnamin ähnlichen Körper. Quecksilberchlorid und salpetersaures Silberoxyd bilden in der wässerigen Lösung weifse, voluminöse Niederschläge, letzterer schwärzt sich bald, unter Abscheidung von Schwefelsilber.

Bei der Analyse gaben:

1) 0,5923 Grm. Meerrettigölammoniak 0,883 Grm. Kohls. 0,377 Grm. Wasser.
2) 0,663 Grm. Meerrettigölammoniak 0,989 Grm. Kohls. 0,413 Grm. Wasser.

Bei der relativen Stickstoffbestimmung ergab sich Kohlensäure zu Stickstoff 4 : 1 oder 23,86 Procent Stickstoff.

			In 100 Theilen berechnet.	gefunden.		
8 At.	Kohlenstoff	606,83	41,48	41,00	41,03	—
16 „	Wasserstoff	99,84	6,82	7,07	6,92	—
4 „	Stickstoff	354,08	24,20	—	—	23,86
2 „	Schwefel	402,33	27,50	—	—	—
1 At.	Senfölammoniak	1463,08	100,00.			

Also auch die Ammoniakverbindung des Meerrettigöls stimmt in ihrer Zusammensetzung mit der des Senföls, es steht also nichts im Wege, *Meerrettigöl und Senföl für ein und denselben Körper zu erklären.*

Es ist merkwürdig, dafs der Geschmack des Menschen Meerrettig und Senf wegen einer und derselben Substanz, ähnlich wie den Thee und Caffee, zu Genufsmitteln bestimmt hat.

Ueber die Constitution der citronensauren Salze;

von *W. Heldt.*

Nach den Untersuchungen von Berzelius, L. Gmelin und Marchand kann die krystallisirte Citronensäure in 2 verschiedenen Modificationen auftreten.

Die Zusammensetzung der gewöhnlich im Handel vorkommenden Säure, welche durch freiwilliges Verdunsten ihrer Auflösung an der Luft in grofsen rhombischen Prismen anschiefst, wird durch die empirische Formel

$$C_{12}\ H_{20}\ O_{16}$$

ausgedrückt.

Bei 100° und im Vacuo verlieren diese Krystalle 2 Atome Wasser. Ihre Zusammensetzung ist alsdann

$$C_{12}\ H_{16}\ O_{14}.$$

Wird diese Säure in siedendem Wasser gelöst und die Auflösung bis zur Krystallhaut abgedampft, so entsteht bei gewöhnlicher Temperatur die zweite Modification der Citronensäure, deren Zusammensetzung durch die Formel

$$C_{12}\ H_{18}\ O_{15}$$

wiedergegeben wird.

Nach Marchand ist 1 Atom Wasser dieser Formel nichts weiter als hygroscopische Feuchtigkeit, welche die Säure schon in trockner Luft verliert. Im luftleeren Raum und bei 100° verlieren diese Krystalle nichts mehr am Gewicht.

In ihren Verbindungen mit Basen nimmt die Citronensäure, im Silbersalz bei gewöhnlicher, in allen übrigen Salzen bei höherer Temperatur, eine neue Form an, deren Zusammensetzung der Formel: C_{12} H_{10} O_{11} entspricht.

Die erste genaue Untersuchung über die Citronensäure und ihre Verbindungen, so wie die Kenntnifs der Metamorphose, welche letztere in der Wärme erleiden, verdanken wir Berzelius.

Die merkwürdige Weise, in welcher die Citronensäure Verbindungen mit Basen eingeht, gab den ausgezeichnetsten Chemikern zu verschiedenen Interpretationen Veranlassung, welche indessen zur Erklärung der vorhandenen Thatsachen nicht ausreichten.

Das Verhalten der citronensauren Salze in höherer Temperatur bot neue, bisher nicht gekannte Anomalien dar, welche eine, alle bekannten Erscheinungen unter einem, allgemeinen Gesichtspunkte umfassende Erklärung um so mehr erschwerten, je weniger Analoga die Wissenschaft dafür aufzuweisen hatte.

In neuerer Zeit haben sich besonders zwei Ansichten über die Citronensäure geltend gemacht.

Berzelius nimmt für die wasserfreie Säure die Formel:

$$3\ (C_4\ H_4\ O_4)$$

an und betrachtet die in höherer Temperatur in ihren Salzen modificirte Säure als eine Doppelverbindung von zwei Säuren, welche durch Austreten von 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff aus den Elementen der wasserfreien Citronensäure gebildet, und bei Gegenwart von Wasser wieder in die ursprüngliche Säure zurückgeführt wird.

Diese Ansicht wurde von Dumas angenommen und von beiden Chemikern gemeinschaftlich ausgesprochen. Liebig wandte sich einer anderen Betrachtungsweise zu, indem er das in der Wärme verlorne Wasseratom als chemisch gebundenes Wasser und die zurückbleibende Säure $C_{12} H_{10} O_{11}$ als den Ausdruck für die wahre Zusammensetzung der wasserfreien Citronensäure ansah. Hiervon ausgehend, wurde die Citronensäure zu den dreibasischen Säuren gezählt, deren Existenz zuerst Graham in der Phosphorsäure nachgewiesen hatte.

Herr Professor Liebig hat in seiner Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren die Belege für diese Ansicht gegeben und die Existenz von ein-, zwei- und dreibasischen Säuren aufser Zweifel gestellt. Sie ist der Ausgangspunkt für alle neueren Untersuchungen geworden.

Nach dieser Ansicht wird die Zusammensetzung der verschiedenen Modificationen der Citronensäure durch folgende rationelle Formeln wiedergegeben:

A. Formel der wasserfreien Säure $= C_{12} H_{10} O_{11} = \overline{Ci}$.

B. Formel der bei 100° getrockneten Säure $= C_{12} H_{10} O_{11} + 3 H_2 O = \overline{Ci} + 3$ aq.

C. Formel der durch Abkühlung krystallisirten Säure $=$
$C_{12} H_{10} O_{11}, 3 H_2 O_2$ aq. Berzelius.
$C_{12} H_{10} O_{11}, 3 H_2 O$, Marchand.

D. Formel der durch freiwilliges Verdunsten krystallisirten Säure $= C_{12} H_{10} O_{11}, 3 H_2 O + 2$ aq. $= \overline{Ci} + 5$ aq.

Die meisten citronensauren Salze sind zwar von Berzelius schon untersucht worden, allein ihre Zusammensetzung ist nun der Quantität der darin enthaltenen Basis nach genau ermittelt. Dies und die Frage in wiefern diese Theorie dem allgemeinen Verhalten der Säure in ihren Verbindungen mit Basen entspricht, soll die nachfolgende Untersuchung zeigen, die ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Liebig im Gielsener Laboratorium ausgeführt habe.

Ich gehe sogleich zur Beschreibung der einzelnen Salze über.

Dreibasisch citronensaures Kali.

Formel $\left\{\begin{array}{l} C_{12}\ H_{10}\ O_{11},\ 3\ KO + 2\ aq. \\ C_{12}\ H_{10}\ O_{11},\ 3\ KO \text{ (bei } 200^{o}.) \end{array}\right.$

Durch freiwilliges Verdunsten einer mit kohlensaurem Kali neutralisirten Auflösung von Citronensäure erhält man dieses Salz in sternförmig gruppirten, durchsichtigen, spiefsigen Krystallen von alkalischem Geschmack, die an der Luft leicht zerfliefsen und unlöslich in absolutem Alkohol sind.

Mit wässerigem Weingeist zusammengebracht, biiden sich in der Flüssigkeit zwei Schichten, von denen die untere eine Auflösung des Salzes im Wasser des Weingeists, die obere ein entwässerter Alkohol ist.

Zur Analyse wurde das lufttrockne Salz als feines Pulver zwischen Fliefspapier gepreſst, um hygroskopische Feuchtigkeit völlig zu entfernen.

	I.	II.	III.
Substanz . . .	0,744 Grm. *)	— 1,120 Grm.	— 0,814 Grm.
Kohlensäure . .	0,606 „	— 1,388 „	— — „
Wasser . . .	0,159 „	— 0,290 „	— — „
Chlorkalium . .	— „	— — „	— 0,558 „

Diefs entspricht in 100 Theilen:

I.	II.	III.
C = 22,39	— C = 22,18	KO = 43,35.
H = 2,37	— H = 2,32	

Die Formel Ci, 3 KO, 2 aq. verlangt:

*) Die Elementaranalysen der Salze mit alkalischer und erdiger Basis wurden mit chromsaurem Blei ausgeführt. Man erhält auf diese Weise allen Kohlenstoff in der Form von Kohlensäure, wenn die Hitze zu Ende der Verbrennung bis zur Schmelzung des chromsauren Bleis gesteigert wird.

Das Atomgewicht des Kohlenstoffs wurde nach Liebig und Redtenbacher zu 75,854 angenommen.

C_{12}	910,2	— 22,37
H_{14}	87,3	— 2,14
O_{13}	1300	- 31,98
3 KO	1769,7	— 43,51
	4067,2	— 100,00.

Hiernach mufs das Salz 2 Atome Wasser = 5,5% enthalten. 2,089 auf 200° erhitzt, verloren 0,123 = 5,7% an Gewicht. Bei 230° betrug der Gewichtsverlust: 0,177 = 8,4%.

Der Rechnung nach sind 3 At. Wasser = 8,2%. Das Salz war indessen theilweise zersetzt und hatte eine gelbbraune Farbe angenommen. Mit Wasser übergossen, erhitzte es sich stark und löste sich mit gelber Farbe, unter Abscheidung einer geringen Menge gelbbrauner Flocken auf. Beim Verdampfen krystallisirte das Salz unverändert wieder heraus.

Zweibasisch citronensaures Kali.

$$C_{12}\ H_{10}\ O_{11}, \left\{ \begin{matrix} 2\ KO \\ H_2O \end{matrix} \right\}$$

Neutralisirt man eine gewogene Menge Citronensäure mit kohlensaurem Kali und setzt der Flüssigkeit halb so viel Citronensäure zu, als sie bereits enthält, so trocknet die Auflösung beim freiwilligen Verdampfen allmählig bis auf den letzten Tropfen ein, und man erhält eine amorphe Rinde am Boden des Gefäfses, welche angenehm sauer schmeckt und sich gegen Weingeist wie das dreibasische Salz verhält. Das Salz wurde zur Analyse zwischen Fliefspapier gepreſst.

	I.	II.
Substanz	1,2866 Grm.	— 0,938 Grm.
Kohlensäure . . .	1,270	
Wasser	0,265	
Kohlensaures Kali .	—	— 0,482.

Diefs giebt in 100: C = 27,14, H = 2,28, KO = 34,98.

Nach der Formel $\overline{Ci}$, 2 KO, H_2O hätte man:

C_{12}	910,2	— 27,05
H_{12}	74,7	— 2,22
O_{12}	1200	— 35,67
2 KO	1179,8	— 35,06.
	3364,7	— 100,00.

Einbasisch citronensaures Kali.

Formel. $C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$ { KO, $2H_2O$ } + 4 aq.

Bei 100° $C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$ { KO, $2\ H_2O$ }

Dieses Salz entsteht durch freiwilliges Verdunsten einer Auflösung des dreibasischen Salzes, der man genau so viel Citronensäure zugesetzt hat, als sie bereits enthält. Am Besten läfst man die Auflösung an einem warmen Ort bei etwa 40° verdampfen. Man erhält dieses Salz als ein Aggregat von ineinander gewachsenen, grofsen, prismatischen Krystallen, deren Form sich nicht deutlich erkennen liefs. Das Salz hat einen angenehm sauren Geschmack, ist vollkommen durchsichtig, etwas löslich in siedendem Weingeist, aus der Lösung beim Erkalten wieder herauskrystallisirend. An der Luft hält sich das Salz unverändert.

Das analysirte Salz war durch Pressen zwischen Fliefspapier getrocknet.

	I.	II.	III.
Salz	0,852 Grm.	0,650 Grm.	0,7698 Grm.
Kohlens.	0,847 „	0,6445 „	—
Wasser	0,324 „	0,244 „	—
Kohlensaures Kali		—	0,1972.

In 100 Theilen:

I.		II.		III.
C	27,33	C	27,02	KO = 17,43 %
H	4,22	H	4,17	

Diese Resultate führen zu der Formel:

$C_{12}\ H_{10}\ O_{11} \left\{ \begin{matrix} K\,O \\ 2H_2\,O \end{matrix} \right\}$ + 4 aq. welche verlangt:

C_{12}	910,2	—	27,27
H_{22}	137,2	—	4,11
O_{17}	1700	—	50,98%
KO	589,9	—	17,67
	3337,3	—	100,00.

Dieses Salz zeigt ein merkwürdiges Verhalten in der Wärme. Auf 100° erhitzt schmilzt es in seinem Krystallwasser und die zuletzt gummiartig werdende Flüssigkeit krystallisirt bis auf den letzten Tropfen zu einem Aggregat von concentrisch gruppirten, spiefsigen Krystallen, welche nach der Formel: $C_{12}\ H_{10}\ O_{11} \left\{ \begin{matrix} K\,O \\ 2H_2\,O \end{matrix} \right\}$ zusammengesetzt sind.

1,766 Grm. verloren bei 100° = 0,244 = 13,81 %, der Rechnung nach betragen 4 Atome = 13,48%. Bei 150° wird das Salz zersetzt.

Dreibasisch citronensaures Natron.

$C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$, 3Na O, 11 aq.

$C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$, 3Na O. (bei 200°)

Beim freiwilligen Verdunsten seiner syrupdicken Auflösung an der Luft krystallisirt dieses Salz allmählig in grofsen, durchsichtigen, in einander gewachsenen rhombischen Prismen, welche an der Luft schnell verwittern. In Alkohol ist das Salz schwer löslich. Von 2 verschiedenen Darstellungen gaben:

	I.	II.
Substanz	1,3796	0,710.
Kohlens.	1,0234.	0,524.
Wasser	0,560	0,294.

I.		II.	
C	20,39 %	C	20,29
H	4,51 %	H	4,60.

Beide Salze waren zwischen Fliefspapier als feines Pulver getrocknet. Diese Resultate führen zu der von Berzelius durch Bestimmung der Basis aufgestellten Formel: C_{12} H_{10} O_{11}, 3 Na O, 11 aq. wonach man hätte:

C_{12}	910,2	—	20,30.
H_{32}	199,6	—	4,45
O_{22}	2200	—	49,08
3 Na O	1172,7	—	26,17
	4482,5		100,00.

Bei 200° gaben 1,215 einen Verlust von 0,312 = 27,8 %. Berechnet sind 11 At. aq. = 27,6 %.

Zweibasisch citronensaures Natron.

$$C_{12}\ H_{10}\ O_{11} \left\{ \begin{matrix} 2\,Na\,O \\ H_2\,O \end{matrix} \right\} + 2\ aq.$$

Darstellung wie beim entsprechenden Kalisalz. Beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt die zur Syrupconsistenz concentrirte Lösung allmählig bis auf den letzten Tropfen in sternförmig gruppirten, durchsichtigen, prismatischen Krystallen, welche schwierig von den Gefäfswänden abzulösen sind.

Dieses Salz schmeckt angenehm sauer und ist in Weingeist beim Kochen löslich. Es wurde zur Entfernung einer Spur von beigemengter, freier Säure, mit Alkohol abgewaschen, und in II und III durch Pressen zwischen Fliefspapier in I über Schwefelsäure getrocknet.

	I.		II.		III.
Substanz	0,6768	—	1,210	—	0,951
Kohlensäure	0,724	—	1,275	—	—
Wasser	0,184	—	0,359	—	—
Kohlensaures Natron	—		—	—	0.392.

	I.		II.		III.
In 100 Th. C	29,41	—	28,96	Na O =	24,14.
H	3,06	—	3,29		

Die Formel $C_{12}\ H_{10}\ O_{11} \left\{ \begin{matrix} 2\ NaO \\ H_2O \end{matrix} \right\} + 2$ aq. verlangt in 100 Theilen:

C_{12}	910,2	— 28,51
H_{16}	99,8	— 3,12
O_{14}	1400,	— 43,88
2 NaO	781,8	— 24,49
	3191,8	100,00.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz hatte Krystallwasser verloren.

Einbasisch citronensaures Natron.

$$C_{12}\ H_{10}\ O_{11} \left\{ \begin{matrix} NaO \\ 2\ H_2O \end{matrix} \right\} + 2 \text{ aq.}$$

Wird wie das einbasische Kalisalz dargestellt. Läfst man die durch freiwilliges Verdunsten allmälig gummiartig werdende Flüssigkeit an einem warmen Orte eintrocknen, so krystallisirt dieselbe bis auf den letzten Tropfen zu einem Aggregat von durchsichtigen, sternförmig gruppirten Spiefsen, welche nach dem Abwaschen mit Weingeist lufttrocken analysirt wurden.

	I.	II.	III.
Substanz	1,017	— 0,711	— 0,5627
Kohlensäure	1,158	— 0,802	— —
Wasser	0,357	— 0,258	— —
Kohlensaures Natron	—	—	— 0,129.

I.		II.		III.	
C	31,3.	— C	31,01	— NaO	= 13,42.
H	3,9	— H	4,03.		

Nach der Formel hätte man:

C_{12}	910,2	— 31,24
H_{18}	112,3	— 3,85
O_{15}	1500,	— 51,50.
NaO	390,9	— 13,41
	2913,4	100,00.

Citronensaures Kali-Natron.

$$\left\{\begin{matrix} C_{12}\ H_{10}\ O_{11},\ 3\ KO,\ 2\ aq. \\ C_{12}\ H_{10}\ O_{11},\ 3\ NaO, 11\ aq. \end{matrix}\right\}$$

$$\left\{\begin{matrix} C_{12}\ H_{10}\ O_{11},\ 3\ KO \\ C_{12}\ H_{10}\ O_{11},\ 3\ NaO \end{matrix}\right\} \text{ bei } 200°.$$

Sättigt man zweibasisch citronensaures Natron mit Kali und überläfst die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung, so entstehen nach einiger Zeit zweierlei Krystallisationen, welche deutlich als dreibasisch citronensaures Kali und dreibasisches Natronsalz zu erkennen sind.

Löst man die dreibasischen Salze beider Alkalien im Verhältnifs ihrer Atomgewichte in Wasser auf, so erhält man nach einigen Tagen sternförmige Gruppen von prismatischen, seidenglänzenden Krystallen, welche sich an der Luft unverändert erhalten. Zwischen Fliefspapier getrocknet, gaben:

	I.	II.
Substanz	0,996 Grm.	— 0,627
Kohlensäure . . .	0,789 „	— —
Wasser	0,304 „	— 0,196.

I. C 21,77 — II. H = 3,47.
H 3,39. —

Auf 200° erhitzt, gaben:

I. 0,874 0,150 Verlust — 17,16% aq.
II. 0,974 0,170 — — 17,4%.

Das bei 200° getrocknete Salz gab in der Analyse:

I. 0,7564 Grm. = 0,7098 Kohlensäure = 26,00% C.
0,132 Wasser = 1,9% H.

II. 1,157 Grm. gab 0,745 kohlensaures Kali und kohlensaures Natron

beim Glühen. Da man annehmen mufs, dafs in dem Glührückstand gleiche Atomgewichte kohlensaures Natron und kohlensaures Kali vorhanden sind, so berechnet man hieraus in

100 Theilen: 24,8% Kali und 16,4% Natron. Hiernach findet man für das bei 200° getrocknete Salz die Formel: 2 (C_{12} H_{10} O_{11}) 3 Na O, 3 KO.

C_{24}	1820,4	— 25,67%
H_{10}	124,8	— 1,9%
O_{22}	2200	— 31,1%
3 Na O	1172,7	— 16,5%.
3 KO	1769,7	— 24,9%
	7087,6	— 100,00.

Das lufttrockene Salz hatte bei 200° verloren:

	I.	II.
Wasser	17,16%	— 17,4%.

Hiernach ist seine Formel 2 (C_{12} H_{10} O_{11}) $\left\{\begin{matrix}3\ Na\\3\ KO\end{matrix}\right\}$ + 13 aq.

C_{24}	— 1820,4	— 21,29
H_{46}	— 287,0	— 3,35
O_{35}	— 3500	— 40,94
3 Na O	— 1172,7	— 13,72
3 KO	— 1769,7	— 20,70
	8549,8	— 100,00.

Der Rechnung nach mufs das Salz 13 Atome Wasser = 17,5 % enthalten.

Citronensaures Ammoniak.

Die Darstellung eines dreibasischen Salzes gelang mir nicht Uebersättigt man eine Auflösung von Citronensäure mit Ammoniak, so entweicht beim Verdampfen eine gewisse Menge Ammoniak und es schiefst das zweibasische Salz an. Eine siedende Auflösung von Citronensäure in Weingeist, mit Ammoniak neutralisirt, trübt sich beim Erkalten und scheidet das Salz in ölartigen Tropfen aus, welche auch bei längerem Stehen keine Krystalle bilden.

Zweibasisch citronensaures Ammoniak.

$$C_{12}\,H_{10}\,O_{11}\,\left\{\begin{matrix}2Ad\,H_4O\\H_2O\end{matrix}\right\}$$

Eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung von Citronensäure verliert beim Verdampfen Ammoniak und scheidet bei gehöriger Concentration dieses Salz krystallisirt aus. Ich erhielt diese Verbindung in 2 verschiedenen Krystallformen. Aus einer stark concentrirten Lösung bildeten sich schon nach einigen Stunden rhomboidische, mit einander verwachsene Prismen; beim freiwilligen Verdunsten in der Winterkälte schied sich das Salz am Boden des Gefäfses als ein Ring von vereinigten klinorhombischen Prismen, mit rectangulärer Seitenfläche und hinterem Hemidoma aus. Ihrer Zusammensetzung nach sind beide Salze identisch und geben ein interefsantes Beispiel von dimorphen organischen Verbindungen.

Beiderlei Krystalle werden leicht an der Luft feucht und lösen sich in siedendem Weingeist auf, beim Erkalten als ölartige Tropfen sich abscheidend. Ihr Geschmack ist angenehm sauer, hintennach kühlend bitter. Zwischen Fliefspapier durch Pressen getrocknet, gaben:

	I.	II.	III.
Subst.	0,767	0,4595	0,435.
Kohlens.	0,893	0,5444	—
Wasser	0,428	0,260	—
Platinsalmiak		—	0,8525.

Diefs giebt in 100:

I.		II.		III.	
C	32,01	C	32,5	N	12,4 %.
H	6,20	H	6,28		

Die Formel verlangt:

C_{12}	910,248	—	32,06
H_{28}	174,71	—	6,15
N_4	354,08	—	12,49
O_4	1400	—	49,30
	2839,03	—	100,00.

Beide Salze verlieren bei 100° nichts an Gewicht.

Die Darstellung eines einbasischen Salzes gelang mir nicht. Die syrupdicke Flüfsigkeit erstarrte zuletzt zu einem Aggregat von sternförmigen Krystallgruppen, worin stets variable Mengen von Ammoniak gefunden wurden.

Citronensaures Kali-Ammoniak.

$$C_{12}\,H_{10}\,O_{11},\,3\,KO + C_{12}\,H_{10}\,O_{11}\left\{\begin{matrix}2\,Ad\,H_4\,O.\\H_2\,O.\end{matrix}\right\}$$

Uebersättigt man eine Auflösung von zweibasisch citronensaurem Kali mit Aetzammoniak, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit concentrisch an einander gereihte, prismatische, durchsichtige Krystalle, welche in Berührung mit der Luft sehr schnell zerfliefsen. Nach dem Abspülen der Mutterlauge wurden die Krystalle zwischen Fliefspapier in einer durch concentrirte Schwefelsäure vollkommen von Feuchtigkeit befreiten Luft getrocknet, hierauf in einem etwas warmen Mörser zerrieben und nochmals zwischen Fliefspapier gepreſst. Das so vorbereitete Salz wurde analysirt:

	I.	II.	III.	IV.
Substanz	1,065	0,627	1,0968	0,794
Kohlens.	1,014	0,619	—	—
Wasser	0,350	—	—	—
Kohlens. Kali		—	0,4248	0,310.

Auf 100 Theile berechnet, geben diese Resultate:

I.	II.	III.	IV.
C 26,1	27,1	KO, 26,61	— 26,58 %.
H 3,65	—		

Aus III. erhält man für das Atomgewicht des Salzes die Zahl= 6650,4; aus IV = 6657. Diese Resultate geben die Formel:

$$\overline{Ci},\,3\,KO + \overline{Ci}\left\{\begin{matrix}2\,Ad\,H_4\,O\\H_2\,O\end{matrix}\right\}$$ wonach in 100 Theilen:

C_{24}	1820,49	— 27,24
H_{38}	237,11	— 3,54
N_4	354,06	— 5,30
O_{28}	2500	— 37,44
3KO	1769,7	— 26,48
	6681,35	— 100,00.

Hiernach ist das Salz eine Verbindung von wasserfreiem dreibasich citronensauren Kali mit dem zweibasischen Ammoniaksalz.

Citronensaures Natron-Ammoniak.

Bildet eine undeutlich krystallisirte Kruste, von unbestimmter Zusammensetzung.

Citronensaurer Baryt.

C_{12} H_{10} O_{11}, 3 Ba O, 7 aq.
C_{12} H_{10} O_{11}, 3 Ba O, bei 200°.

Tropft man zu einer Auflösung von citronensaurem Natron eine Lösung von Chlorbarium, so löst sich der anfänglich sich bildende Niederschlag wieder auf, und es kann eine grofse Menge des Barytsalzes nach und nach zugesetzt werden, ohne dafs der Niederschlag bleibend wird. Bei einem gewissen Zeitpunkt indessen, wenn die Flüssigkeit mit citronensaurem Baryt völlig gesättigt ist, erstarrt plötzlich die Lösung während des Umrührens zu einem voluminösen, gallertartigen Brei, welcher in der Wärme nicht krystallinisch wird und durch Waschen und mit Wasser nur schwierig von dem mit niedergerissenen Fällungsmittel zu trennen ist. Beim Kochen der klaren Auflösung des citronensaurem Baryts in citronensaurem Natron wird sogleich die ganze Menge des in der Form eines Doppelsalzes in der Flüfsigkeit gelösten citronensauren Baryts abgeschieden. Die auf diese Weise abgeschiedenen Niederschläge lösen sich nicht mehr in citronensaurem Natron auf.

Das Salz ist in Wasser schwerlöslich, in kaltem Wasser

leichter als in warmem und setzt sich nach einiger Zeit wieder aus der Lösung ab. Von Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren wird der citronensaure Baryt leicht aufgenommen, und bei Zusatz von Ammoniak in der Kälte nicht gefällt. Beim Kochen fällt das Salz unverändert heraus.

Barytwasser giebt beim Zusatz von Citronensäure sogleich einen flockigen Niederschlag, der beim Erwärmen etwas krystallinisch wird. Zur Analyse wurde das Salz über Schwefelsäure getrocknet. In I. war das Salz kalt, in II. heifs, durch Fällung von Barytwasser mit Citronensäure bereitet.

	I.		II.
Substanz	1,094	—	0,909
Kohlens.	0,622		0,526
Wasser	0,278		0,230 aq.

I.		II.	
C	15,63%	C	15,98%
H	2,82%	H	2,81%.

Diese Resultate stimmen genau mit der von Berzelius aufgestellten Formel, wonach man in 100 Theilen hätte:

C_{12}	910,2	— 15,88
H_{24}	149,7	— 2,61
O_{18}	1800	— 31,42
3 Ba O	2870,3	— 50,09
	5730,2	— 100,00.

Auf 200° erwärmt, gaben 1,9592 = 0,269 Verlust = 13,7%. Der Rechnung nach betragen 7 At. Wasser = 13,5 %.

$2\frac{1}{2}$ basisches Barytsalz.

$C_{12} H_{10} O_{11}$ ($2^1/_2$ Ba O) + 4 aq.
$C_{12} H_{10} O_{11}$, $2^1/_2$ Ba O (bei 160°).

Digerirt man dreibasisch citronensauren Baryt mit weniger Citronensäure, als zu seiner vollständigen Auflösung erforderlich ist, so erhält man beim Abdampfen der wässerigen Lösung ein

weifses, kristallinisches Pulver von ganz neutralem Geschmack, welches durch Abwaschen mit Weingeist von der anhängenden, freien Säure befreit wirden kann.

Dasselbe Salz wird erhalten, wenn man eine siedendheifse Auflösung von Chlorbarium und freier Citronensäure mit einer heifsen Auflösung von citronensaurem Natron so lange versetzt, als der entstandene Niederschlag wieder aufgelöst wird. Durch Abdampfen der Flüssigkeit setzt sich das Salz krystallinisch ab (Berzelius). Die nachfolgenden Analysen beweisen die Identität der nach diesen 2 Methoden dargestellten Salze:

	I.	II.
Substanz	1,185	0,7245
Kohlens.	0,802	0,487
Wasser	0,260	0,154.

I.		II.	
C	18,62	C	18,48
H	2,43	H	2,36.

Diese Resultate stimmen genau mit der Formel von Berzelius:

C_{12}	910,2	—	18,52
H_{18}	112,4	—	2,29
O_{15}	1500	—	30,52
$2^1/_2$ Ba O	2392,2	—	48,67
	4914,8	=	100,00.

Dieses Salz kann als ein Doppelsalz von dreibasischem und zweibasischem citronensauren Baryt angesehen werden.

$$2\ (\overline{Ci},\ 2^1/_2\ Ba\ O, 4\ aq.) = \overline{Ci}, 3\ Ba, 7\ aq. + \overline{Ci}\left\{\begin{matrix} 2\,Ba\,O \\ H_2\,O \end{matrix}\right\}$$

Bei 100° verliert das Salz noch nicht 1 Atom Wasser. Auf 160° erwärmt gaben 1,189 Grm. = 0,092 Verlust = 7,75 %. Der Rechnung nach sind 7 At. = 8,01 %. Bei 190° wird das Salz zersetzt.

Einbasisch citronensaurer Baryt.

Beim freiwilligen Verdampfen der zur Syrupconsistenz concentrirten Lösung erhält man eine dicke, gummiartige Masse, in welcher sich Kristallisationspunkte bilden, welche von der Mutterlauge nicht zu trennen sind, ohne selbst wieder mitgelöst zu werden.

Citronensäure, Baryt, Kali und Natron.

Es ist schon erwähnt worden, dafs das citronensaure Natron ein grofses Auflösungsvermögen für den citronensauren Baryt besitzt und mit diesem Salz eine lösliche Doppelverbindung bildet, in welcher das chemische Gleichgewicht schon durch Aufhebung des Beharrungsvermögens, sei es durch mechanischen Einflufs oder durch die Action der Wärme, aufgehoben wird, indem das unlösliche Barytsalz vermöge seiner Cohäsionskraft sich abscheidet und eine gewisse Menge des Fällungsmittels mit niederreifst, welches durch Waschen mit Wasser vollständig entfernt werden kann.

Ich versuchte auf anderm Wege ein Doppelsalz darzustellen, indem ich die zwei- und einbasischen Alkalisalze mit Barytwasser neutralisirte. Ich erhielt eine klare Auflösung, die schon nach einigen Minuten anfing sich zu trüben und hierauf die ganze Menge des in der Lösung befindlichen citronensauren Baryts absetzte.

Diese Versuche zeigen deutlich, dafs das Auflösungsvermögen des citronensauren Natrons für den citronensauren Baryt lediglich der Wirkung seiner chemischen Masse zugeschrieben werden mufs, welche bis zu einem gewissen Sättigungsgrade des Lösungsmittels, wo sie ihr Minimum erreicht, fortdauert und in diesem Zeitpunkt der Cohäsionskraft des aufgelösten Barytsalzes, welcher sich ein zweiter, schwächerer Widerstand, das Beharrungsvermögen der flüssigen Verbindung, entgegenstellt, nicht mehr das Gleichgewicht halten kann.

Dreibasisch citronensaurer Kalk.

$C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$, 3 CaO, 4 aq.

$C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$, 3 CaO (bei 200°).

Beim allmähligen Zutropfen einer Auflösung von Chlorcalcium zu einer Lösung von citronensaurem Natron treten dieselben Erscheinungen ein, wie beim Barytsalz. Der anfänglich sich bildende Niederschlag löst sich in der Flüssigkeit bis zu einem gewissen Zeitpunkt wieder auf, wo die Flüssigkeit plötzlich während des Umrührens zu einem dicken, weifsen Brei erstarrt, welcher in der Wärme krystallinisch wird. Beim Kochen der noch nicht vollkommen gesättigten Lösung fällt die ganze Menge des aufgelösten Kalksalzes krystallinisch heraus.

Der citronensaure Kalk ist in kochendem Wasser schwerer löslich als in kaltem, daher eine Lösung desselben in Wasser beim Kochen getrübt wird.

Bringt man nicht allzuconcentrirte Auflösungen von Kalkwasser und Citronensäure zusammen, so entsteht in der Kälte kein Niederschlag, beim Kochen wird das Salz krystallinisch abgeschieden. Beim Erkalten löst sich ein Theil davon wieder auf.

Von Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren wird die Verbindung leicht aufgenommen und beim Zusatz von Ammoniak nicht gefällt. Beim Kochen scheidet sich die ganze Menge des in dem gebildeten Ammoniaksalz gelösten Kalksalzes ab.

Das Salz in I. war durch Fällung von Chlorcalcium mit citronensaurem Natron in der Kälte, das Salz II. durch Kochen von Citronensäure mit Kalkwasser dargestellt. Beide Salze wurden über Schwefelsäure getrocknet.

	I.		II.
Substanz	0,9717	—	0,9125
Kohlens.	0,8922	—	0,8362
Wasser	0,282	—	0,2695

	I.	II.
C	25,24	25,19
H	3,22	3,28.

Nach der Formel von Berzelius hätte man finden müssen:

C_{12}	910,2	— 25,35
H_{12}	112,3	— 3,12
O_{15}	1500,0	— 41,83
3 Ca O	1068,0	— 29,7
	3590,5	— 100,00.

Hiernach enthält das Salz 4 Atome Wasser = 12,52%.

Auf 200° erwärmt, gaben 1,3304 = 0,168, Verlust = 12,62%.

Man hat in der qualitativen Analyse auf das Verhalten der Citronensäure gegen eine mit Ammoniak übersättigte Auflösung von Chlorcalcium in der Wärme ein Verfahren begründet, die Citronensäure von den übrigen organischen Säuren zu unterscheiden. Das beim Kochen der klaren Auflösung in reichlicher Menge sich absetzende Salz wurde bisher für eine basische Verbindung gehalten.

0,956 des auf diese Weise gefällten Salzes, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,872 Kohlensäure und 0,284 Wasser, wonach in 100:

C	25,08
H	3,30.

Diese Resultate entsprechen der Formel: C_{12} H_{10} O_{11}, 3 Ca O, 4 aq. (s. oben). Den Schlüssel zur Erklärung dieser Erscheinung giebt das Verhalten des citronensauren Kalks gegen lösliche Alkalisalze in der Wärme, welches dem Verhalten des citronensauren Baryts ganz analog ist.

Zweibasisch citronensaurer Kalk.

$$C_{12}\,H_{10}\,O_{11}\left\{\begin{matrix}2\,Ca\,O\\H_2\,O\end{matrix}\right\} + 2\,aq.$$

$$C_{12}\,H_{10}\,O_{14}\left\{\begin{matrix}2\,Ca\,O\\H_2\,O\end{matrix}\right\} \text{ bei } 150°.$$

Citronensaurer Kalk wird von Citronensäure in der Wärme leicht aufgenommen. Beim Abdampfen der Auflösung scheidet sich das zweibasische Salz in blättrigen, glänzenden Krystallen aus, welche nach dem Abwaschen mit Weingeist ganz neutralen Geschmack besitzen und nach Berzelius beim Waschen mit Wasser Säure verlieren, wobei sie eine ähnliche Zusammensetzung wie das $2\frac{1}{2}$ basische Barytsalz annehmen. Das zwischen Fliefspapier gepreſste Salz gab:

	I.	II.
Substanz	1,024	0,856.
Kohlens.	1,084	Schwefels. Kalk 0,464.
Wasser	0,310.	

In 100 C 29,10
H 3,36
CaO 22,54.

Nach der Formel $C_{12}\ H_{10}\ O_{11} \left\{ \begin{matrix} 2\,CaO \\ H_2\,O \end{matrix} \right\} + 2$ aq. hätte man:

C_{12}	910,2	— 29,16
H_{16}	99,8	— 3,20
O_{14}	1400	— 44,84
$2\,CaO$	712	— 22,80
	3122,0	— 100,00.

Auf 150° erhitzt, verloren 1,010 = 0,074 = 7,3%. Der Rechnung nach betragen 2 Atome = 7,2%.

Citronensäure, Kalk, Kali und Natron.

Neutralisirt man die zwei- und einbasischen Alkalisalze mit Kalkwasser, so treten ganz dieselben Erscheinungen ein, wie bei der Neutralisation mit Baryt.

Dreibasisch citronensaurer Strontian.

$C_{12}\ H_{10}\ O_{11}, 3\,SrO + 5$ aq.
$C_{12}\ H_{10}\ O_{11}, 3\,SrO$ (bei 210°).

Eine Auflösung von essigsaurem Strontian bringt mit Citronensäure und citronensaurem Alkalien sogleich einen weifsen, voluminösen Niederschlag von dreibasischem Salz hervor, welcher in der Wärme nicht krystallinisch wird.

Das Salz wird nur theilweis von Essigsäure, leichter und vollkommen von verdünnten Mineralsäuren aufgenommen, aus welchen Lösungen es durch Ammoniak nicht gefällt wird. Beim Kochen wird das aufgelöste Salz wieder abgeschieden. Das Salz wurde über Schwefelsäure getrocknet.

	I.	II.
Substanz	0,668	0,7386
Kohlens.	0,472	—
Wasser	0,168	—
Kohlensaurer Strontian		0,446.

Diese Resultate führen zu der Formel: $C_{12} H_{10} O_{11}$, 3 Sr O, 5 aq, nach welcher die Rechnung verlangt:

	berechnet		gefunden
C_{12}	910,2	—	19,88
H_{10}	124,7	—	2,72
O_{16}	1600	—	34,98
3 Sr O	1941,8	—	42,42
	4576,7	—	100,00

Nach dieser Formel enthält das Salz 5 At. = 12,28% Wasser. 2,4752 verloren bei 210° 0,302 = 12,20% aq.

Zweibasisch citronensaurer Strontian.

$$C_{12} H_{10} O_{11} \left\{ \begin{matrix} 2\,Sr\,O \\ H_2 O \end{matrix} \right\} + 2\,aq.$$

Das dreibasische Salz löst sich theilweis in Citronensäure beim Erwärmen auf. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Abdampfen das zweibasische Salz in der Form von dünnen, perlmutterglänzenden Krystallkrusten aus, welche in

Alkohol unlöslich sind, und durch Waschen mit Weingeist von der anhängenden freien Säure befreit werden. Die Verbindung besitzt einen ganz neutralen Geschmack und hält sich in der Luft unverändert. Zwischen Fliefspapier gepreſst, gaben:

	I.	II.
Substanz	1,133	1,015
Kohlens.	1,0246	—
Wasser	0,280	—
Kohlensauren Strontian	0,504	

Die Formel verlangt:

	berechnet	gefunden	
C_{12}	910,2 —	24,57 —	24,86
H_{16}	99,8 —	2,61 —	2,74
O_{14}	1400 —	37,88	
2 Sr O	1294,5 —	34,94 —	34,79.
	3704,5 —	100,00.	

Das letzte Atom Wasser verliert das Salz unter Zersetzung bei 200°. 1,480 verloren 0,128 = 8,6%. 3 At. = 9,1%.

Dreibasisch citronensaure Magnesia.

$C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$, 3 Mg O + 14 aq.

$C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$, 3 Mg O + aq. (bei 150°)

$C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$, 3 Mg O bei 210° (bei 210°).

Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia wird durch citronensaures Natron nicht gefällt, selbst bei starker Concentration beider Flüssigkeiten.

Kohlensaure Magnesia löst sich leicht in Citronensäure zu einer klaren Flüssigkeit, welche bei starker Concentration, in der Winterkälte zu einem voluminösen Brei durch ihre ganze Masse erstarrt. Aus der wässerigen Lösung wird das Salz durch Weingeist abgeschieden.

Das Salz backt beim Trocknen an der Luft zu harten Krusten zusammen, welche in ein voluminöses, lockeres Pulver beim Zerreiben verwandelt werden, welches schwierig fein zu zerthei-

len ist. Die Elementaranalyse wurde deshalb mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt. Ueber Schwefelsäure getrocknet, gaben:

	I.	II.	III.
Substanz	1,036	0,971	0,831
Kohlens.	0,770	0,720	—
Wasser	0,510	0,484	—
Magnesia	—	—	0,1453.

Diefs entspricht in 100:

I.		II.		III.	
C	20,43	20,38	Mg O	17,48.	
H	5,47	5,53			

Die Formel verlangt:

C_{12}	910,2	— 20,58
H_{38}	237,1	— 5,36
O_{35}	2500	— 56,54
3 Mg O	775	— 17,52
	4422,3	— 100,00.

Hiernach enthält das Salz 14 At. = 35,6% aq. Auf 150° erhitzt, verloren 1,3265 — 0,425 = 32,01%. Der Rechnung nach sind 13 At. = 33,06%. Bei 210° betrug der Verlust 0,470 = 35,43%.

Aus einer schwach mit Citronensäure angesäuerten Auflösung des neutralen Salzes erhielt ich beim Verdampfen der Flüssigkeit bei einer Temperatur von etwa + 50° am Boden des Gefäfses eine krystallinische Kruste, welche sich als neutrales Salz in der Analyse ergab:

1,0382 gaben 0,772 Kohlensäure = 20,44% C. und 0,502 Wasser = 5,37% H.

Diese Resultate entsprechen der Formel:

$$C_{12}\ H_{10}\ O_{11},\ 3\ Mg\ O,\ 14\ aq.$$

Versetzt man eine Auflösung des neutralen dreibasischen Salzes mit so viel Citronensäure, als sie bereits enthält, so ver-

wandelt sich die Flüssigkeit allmählig in eine gummiähnliche Masse, die auch in der Wärme nicht krystallinisch wird.

Citronensäure, Magnesia und Natron.

Digerirt man kohlensaure Magnesia mit zweibasisch citronensaurem Natron und läfst die abfiltrirte neutrale Flüssigkeit an einem warmen Orte verdampfen, so scheiden sich daraus nach und nach kleine Krystallgruppen aus, welche Magnesia und Natron nachweisbar enthalten.

Citronensaures Manganoxydul.

Eine Auflösung von citronensaurem Natron bringt in neutralen Oxydulsalzen keinen Niederschlag hervor. Digerirt man kohlensaures Manganoxydul mit etwas überschüssiger Citronensäure, so erhält man das folgende Salz.

Zweibasisch citronensaures Manganoxydul.

$$C_{12}\,H_{10}\,O_{11}\left\{\begin{matrix}2\,MnO\\H_2O\end{matrix}\right\}+2\text{ aq.}$$

$$C_{12}\,H_{10}\,O_{11}\left\{\begin{matrix}2\,MnO\\H_2O\end{matrix}\right\}\text{ bei }220^{\circ}.$$

Dieses Salz setzt sich als ein schweres, weifses, krystallinisches Pulver ab, welches ganz ohne Geschmack ist. In der abfiltrirten Flüssigkeit ist nur eine geringe Menge Manganoxydul in freier Citronensäure gelöst. In Wasser ist das Salz nicht löslich; von Essigsäure wird es theilweise, leicht von Salzsäure aufgenommen. Das lufttrockene Salz wurde zur Entfernung hygroscopischer Feuchtigkeit zwischen Fliefspapier gepreſst:

	I.	II.	III.
Substanz	0,898	0,661	1,158
Kohlens.	0,905	0,665	—
Wasser	0,255	0,190	—
Manganoxydul-Oxyd	—	—	0,338.

	I.		II.		III.	
In 100:	C	27,7	C	27,65	Mn O	27,16
	H	3,15	H	3,19		

Hieraus entwickelt sich die Formel: $C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$ $\left\{\begin{matrix}2\,Mn\,O\\H_2\,O\end{matrix}\right\}$ + 2 aq. wonach man hätte finden müssen:

C_{12}	910,248	— 27,56
H_{16}	99,836	— 3,02
O_{14}	1400	— 42,42
2 Mn O	891,8	— 27,00
	3301,8	— 100,00.

Bei 150° verliert das Salz noch nichts an Gewicht. Auf 220° erhitzt verloren 1,002 = 0,070 = 6,86%. Der Rechnung nach sind 2 At. Wasser = 6,80%. Das letzte Wasseratom kann nicht ohne Zersetzung des Salzes in höherer Temperatur ausgetrieben werden.

Citronensäure, Natron und Manganoxydul.

Zweibasich citronensaures Natron löst kohlensaures Manganoxydul zu einer gelblichbraunen, klaren Flüssigkeit auf, welche zu einer gummiähnlichen, nicht krystallisirbaren Masse eintrocknet.

Citronensaures Eisenoxydul

Metallisches Eisen, dessen Oberfläche vollkommen frei von Oxyd ist, löst sich in verdünnten Citronensäure unter Wasserstoffgasentwicklung auf. Die gesättigte Lösung hat einen Stich ins Gelbe, beim Zusatz von Alkohol wird ein flockiger weifser Niederschlag von citronensaurem Oxydulsalz gefällt, welcher am Boden des Gefässes, unter Veränderung seiner Farbe in braun zusammenschrumpft.

Citronensaures Eisenoxyd.

Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in Citronensäure beim Erwärmen zu einer rothbraunen, süfslich schmeckenden Flüssigkeit, aus welcher Alkohol das neutrale Oxydsalz in der Form eines rothbraunen Niederschlags abscheidet. Die wässerige Lösung wird durch ätzende und kohlensaure Alkalien, so wie von Ferrocyankalium gefällt.

Die Auflösung des neutralen Salzes nimmt beim Abdampfen nach und nach Syrupconsistenz an und trocknet zuletzt im Wasserbade zu einem, in dünnen Schichten hellbraunen, in dickeren Lagen undurchsichtig braunen, metallisch glänzenden Spiegel ein, welcher sich beim Ablösen von den Gefäfswänden in eine Menge durchsichtiger, glänzender Lamellen spaltet. In dieser Form wird das Salz für den medicinischen Gebrauch in England in den Handel gebracht.

Doppelverbindungen des citronensauren Eisenoxyds.

Zweibasisch citronensaures Natron löst frisch gefälltes Eisenoxydhydrat zu einer rothbraunen Flüssigkeit auf, welche zu einem dunkelbraunen, metallischen Spiegel eintrocknet, der an der Luft durch Aufnahme von Wasser trüb wird und nach und nach zerfliefst.

Herr Professor Liebig hat von seiner Reise nach England im vorigen Herbst eine Reihe von Doppelsalzen des citronensauren Eisenoxyds von M. Bullock aus London mitgebracht, welche alle durch Eintrocknen der wässerigen Lösung erhalten werden, wenn diese als syrupdicke Flüssigkeit in dünnen Schichten auf Glas- oder Porzellanplatten ausgebreitet und einer Temperatur von 100° ausgesetzt werden. Ich habe dieselben nicht weiter untersucht.

Dreibasisch citronensaures Kobaltoxydul.

$C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$, 3 Co O + 14 aq.

$C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$, 3 Co O + 10 aq. bei 100°

$C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$, 3 Co O bei 210°

Kohlensaures Kobaldoxydul löst sich leicht in Citronensäure beim Erwärmen auf. Die Auflösung besitzt die den Kobaltsalzen eigenthümliche, prächtig dunkelrothe Farbe und erstarrt nach gehöriger Concentration bei gewöhnlicher Temperatur zu einem hellrosenrothen Brei, welcher nach dem Trocknen ein voluminöses, schwer fein zertheilbares Pulver von heller Rosenfarbe darstellt. Dampft man die Auflösung im Wasserbade ein, so überziehen sich die Gefäfswände mit einem hellvioletten, glänzenden Spiegel, welcher, wie das Eisensalz, beim Ablösen in eine Menge undurchsichtiger Schuppen zerfällt.

Das Salz löst sich leicht in kaltem und warmem Wasser und wird durch Weingeist aus der wässerigen Lösung abgeschieden. Ammoniak fällt die Auflösung des Salzes nicht, Kali kornblumenblau, kohlensaures Kali bringt erst beim Erwärmen einen violetten Niederschlag hervor. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz gab in den Analysen:

	I.	II.	III.
Substanz	0,7245 Grm.	1,3224 —	0,814
Kohlensäure	0,477 —	— —	—
Wasser	0,312 —	0,552 —	—
Kobaltoxyd	— —	— —	0,226

In 100:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	18,10		
Wasserstoff	4,78	4,63	Co O = 27,76

Hieraus berechnet sich die Formel $\overline{Ci}$, 3 Co O, 14 aq.

C_{12}	910,2 —	17,99
H_{38}	237,1 —	4,6
O_{24}	2500 —	49,59
3 Co O	1406,9 —	27,82
	5054,2 —	100,00.

Nach dieser Formel mufs das Salz 14 Atome Wasser enthalten, welches durch die Wärme ausgetrieben werden kann.

Bei 100° nimmt das Salz eine hellviolette Farbe an. 1,602 Grm. verloren 0,150 = 9,3%. 4 Atome Wasser betragen = 9,8%. Bei 220° nimmt das Salz eine dunkelviolette Farbe an und verliert = 0,504 Grm. = 31,4%. Der Rechnung nach sind 14 At. Wasser = 31,15%. Das bei 220° getrocknete Salz löst sich beim Befeuchten mit Wasser vollständig wieder auf und erstarrt bei gehöriger Concentration zu der Verbindung, welche 14 Atome Wasser enthält. Die ein- und zweibasischen Verbindungen des Kobaltoxyduls mit Citronensäure sind nicht krystallisirbar. Man erhält diese Salze als dunkelrothe, glänzende Ueberzüge auf den Gefäfswänden, beim Verdampfen der Lösungen bei der Temperatur des siedenden Wasser.

Zweibasisch citronensaures Natron löst Kobaltoxydul zu einer neutralen, dunkelrothen Flüssigkeit auf, welche zu einer gummiartigen nicht krystallisirbaren Masse eintrocknet.

Dreibasisch citronensaures Nickeloxyd.

$C_{12}\ H_{10}\ O_{14}$, 3 Ni O, 14 aq.
$C_{12}\ H_{10}\ O_{14}$, 3 Ni O, 3 aq. (bei 100°)
$C_{12}\ H_{10}\ O_{14}$, 3 Ni O (bei 200°.)

Nickeloxyd löst sich in Citronensäure zu einer schön grünen, süfslich schmeckenden Flüssigkeit auf, welche nach und nach beim freiwilligen Verdunsten zu einem grünen Brei erstarrt. Dampft man die Lösung in gelinder Wärme ein, so trocknet sie zu einem olivengrünen, glänzenden Ueberzug ein, welcher sich in Wasser wieder auflöst. Aus der wässerigen Lösung wird das Salz durch Weingeist gefällt. Kaustisches Kali fällt die Lösung erst beim Kochen. Kohlensaures Kali verhält sich ebenso. Ammoniak färbt die Auflösung blau, und bringt auch durchs Kochen keinen Niederschlag hervor. Das trockene Salz stellt ein hellgrünes, voluminöses Pulver dar, welches schwierig fein zertheilbar ist. Ueber Schwefelsäure getrocknet und mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt gaben:

	I.		II.		III.
Substanz . . .	0,545	—	0,951	—	0,723.
Kohlens. . . .	0,351	—	—	—	—
Wasser . . .	0,236	—	0,4125	—	—
Nickeloxyd . .	—	—	—	—	0,199.

In 100 Theilen:

	I.		II.		III.
C	17,70		—		
H	4,80	H	4,82	Ni O	27,52.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich die Formel: C_{12} H_{10} O_{11}, 3 Ni O, 14 aq., wonach man hätte finden müssen:

C_{12}	910,2	—	17,99
H_{35}	237,1	—	4,68
O_{25}	2500	—	49,46
3 Ni O	1409,9	—	27,87
	5057,2	—	100,00

Das Salz ist hiernach der citronensauren Magnesia und dem citronensauren Kobaltoxydul isomorph, mit welchem letzteren es übrigens noch ein gleiches Atomgewicht gemein hat.

Auf 100° erwärmt, verloren 1,3195 = 0,314 = 23,7%. 11 Atome Wasser sind berechnet = 24,0%. Bei 200° betrug der Verlust 0,409 = 30,99%. Nach der Rechnung betragen 14 Atome Wasser = 31,13%.

Die zwei- basisch und einbasisch citronensauren Verbindungen, so wie die Doppelverbindung des Nickeloxyds mit Natron, zeigen ein den entsprechenden Kobaloxydulverbindungen ganz analoges Verhalten.

Dreibasisch citronensaures Zinkoxyd.

C_{12} H_{10} O_{11}, 3 Zn O + 2 aq.

Metallisches Zink wird von verdünnter Citronensäure unter langsamer Wasserstoffentwicklung aufgelöst. Kohlensaures Zinkoxyd wird von Citronensäure leicht aufgenommen Beim Kochen der Auflösung scheidet sich ein schweres, krystallinisch-körniges

Pulver von dreibasischem Salz aus. Das abgeschiedene Salz ist in Wasser schwer löslich. Aus seiner Auflösung wird das Zink durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Das Salz verlor bei 100° nichts am Gewicht und gab, auf diese Weise getrocknet:

	I.		II.
Substanz . .	1,532 Grm.	—	1,105 Grm.
Kohlens. . .	1,390 —	—	— —
Wasser . . .	0,320 —	Zinkoxyd	0,412 —

Diefs giebt in 100 Theilen:

Kohlens.	23,94
Wasser	2,34
Zinkoxyd	39,42.

Hieraus entspringt die Formel C_{12} H_{10} O_{11}, 3 Zn O, 2 aq. welche in 100 Theilen verlangt:

C_{12}	910,2	—	23,9
H_{14}	87,3	—	2,29
O_{13}	1300	—	34,16
3 Zn O	1509,6	—	39,65
	3807,1	—	100,00.

2½ basisch citronensaures Zinkoxyd.

$$2\,(C_{12}\,H_{10}\,O_{11})\left\{\begin{matrix}5\,Zn\,O\\H_2\,O\end{matrix}\right\}+2\,aq.$$

Versetzt man die Lösung des dreibasischen Salzes mit etwas Citronensäure, so dafs die Flüssigkeit schwach sauer reagirt, so erhält man beim Concentriren derselben in mäfsiger Wärme am Boden des Gefäfses eine Rinde von durchsichtigen, undeutlich ausgebildeten Krystallen des 2½ basischen Salzes. — Zwischen Fliefspapier gepreſst gaben:

	I.		II.
Substanz	0,955 Grm.		1,0574
Kohlensäure	0,8947	—	—
Wasser	0,207	—	—
Zinkoxyd	—	—	0,378

I.		II.	
C —	25,76 pCt.		
H —	2,40 „	Zn O —	35,74 pCt.

Nach der Formel hätte man finden müssen:

C_{24}	1820,4	—	26,01
H_{26}	162,3	—	2,31
O_{25}	2500	—	35,73
5 Zn O	2516,6	—	35,95
	6999,3	—	100,00.

Dieses Salz mufs als eine Doppelverbindung des dreibasischen Salzes mit wasserfreiem zweibasischen Salz angesehen werden.

$$2\,\overline{Ci},\ \left.\begin{matrix}5\ Zn\,O,\\ H_2\,O\end{matrix}\right\} + 2\ aq. = (\overline{Ci},\ 3\ Zn\,O,\ 2\ aq.) + \overline{Ci}\ \left\{\begin{matrix}2\ Zn\,O\\ H_2\,O\end{matrix}\right.$$

Citronensäure, Natron und Zinkoxyd.

Zweibasisch citronensaures Natron löst kohlensaures Zink zu einer neutralen Flüssigkeit, welche beim freiwilligen Verdunsten allmählig ganz durchkrystallisirt. Nach dem Abspülen mit Wasser erhält man die Doppelverbindung in Gestalt kleiner, glänzender Blättchen, welche sich an der Luft unverändert erhalten.

Citronensäure und Bleioxyd.

Die Citronensäure geht mit dem Bleioxyd eine Reihe von Verbindungen ein, deren Endglieder das 2basische und das 6basische Salz bilden. Alle diese Verbindungen entstehen aus dem neutralen dreibasischen Bleioxydsalz.

Dreibasisch citronensaures Bleioxyd.

$C_{12}\,H_{10}\,O_{11}$, 3 Pb O, aq.

$C_{12}\,H_{10}\,O_{11}$, 3 Pb O (bei 120°.)

Zersetzt man eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit citronensaurem Natron, so wird der anfänglich entstandene Niederschlag bis zu einem gewissen Zeitpunkt wieder aufgelöst, wo er anfängt, bleibend zu werden. Das gebildete Salz enthält stets

eine gewisse Menge der Fällungsmittels beigemischt (Berzelius), welches nur schwierig durch lange fortgesetztes Auswaschen entfernt werden kann, wodurch zugleich die 3basische Verbindung in eine Reihe variirender basischer Verbindungen übergeführt wird. Man erhält die neutrale Verbindung am besten durch Fällung einer alkoholischen Bleizuckerlösung mit einer alkoholischen Lösung von Citronensäure, und Auswaschen des Niederschlags mit Weingeist.

Geschieht die Fällung in der Wärme, so nimmt der Niederschlag eine mehr körnige Beschaffenheit an, ohne seine Zusammensetzung zu ändern. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz war 1) kalt, und 2) heifs gefällt.

	I.		II.	
Substanz . . .	1,754 Grm.	1,211 —	1,266 —	1,320
Kohlens. . . .	0,864 „	— —	0,666 —	—
Wasser . . .	9,176 „	— —	0,165 —	—
Bleioxyd . . .	— „	0,804 —	— —	0,859

In 100 Theilen:

I. C 13,51, — H 1,11, — Pb O 66,39.

II. C 14,46 — H 1,4 — Pb O 65 pCt.

Diese Resultate nähern sich der älteren Formel:

C_{12}	910,24 —	14,29 pCt.
H_{12}	74,7 —	1,17 „
O_{12}	1200 —	18,85 „
3 Pb O	4183,5 —	65,69 „
	6368,4 —	100,00.

Bei 120° verliert das Salz sein Krystallwasser. 1,075 Grm. verloren 0,0155 = 1,44 pCt. Berechnet ist 1 At. = 1,76 pCt.

Zweibasisch citronensaures Bleioxyd.

$$C_{12}\ H_{10}\ O_{11},\ \left\{\begin{matrix} 2\ Pb\,O \\ H_2\,O \end{matrix}\right\} + 2\ aq.$$

Man erhält dieses Salz durch Digestion des dreibasischen Salzes mit überschüssiger Citronensäure, oder indem man zu einer verdünnten siedenden Auflösung von Citronensäure so lange essigsaures Blei hinzutropft, als der anfänglich gebildete Niederschlag noch gelöst wird. Giefst man die klare Flüssigkeit ab und verdampft sie in der Wärme, so scheidet sich das Salz in kleinen prismatischen, durchsichtigen Krystallen aus, welche von Wasser und Ammoniak leicht aufgenommen werden, aus welcher letzteren Lösung nach einiger Zeit das dreibasische Salz sich abscheidet. Berzelius giebt noch eine andere Darstellungsmethode an, nach welcher man das dreibasisch citronensaure Bleioxyd in möglichst wenig sehr verdünnter kochender Salpetersäure löst und die Auflösung erkalten läfst. Ich erhielt auf diese Weise lange prismatische Krystalle, die aber stets von einer gewissen Menge salpetersaurem Bleioxyd begleitet waren, welche sich durch Umkrystallisiren nicht davon entfernen liefsen.

Zwischen Fliefspapier gepreſst, gaben: 0,6735 Grm. 0,418 Kohlens. = 17,06 pCt. C. und 0,1241 Wasser = 2,16 pCt. H.

Die Formel von Berzelius verlangt:

C_{12}	910,2	—	17,50
H_{16}	93,8	—	1,92
O_{14}	1400	—	26,94
2 Pb O	2789	—	53,64
	5199,0	—	100,00.

Auf 170° erhitzt, verloren 1,252 Grm. 0,080 = 6,38 pCt. Das Salz hatte bei dieser Temperatur schon eine braungelbe Farbe angenommen. Der Rechnung nach betragen 3 Atome Wasser 6,40 pCt. Dieses Salz ist dem zweibasischen zuckersauren Bleioxyd isomer, dessen Zusammensetzung wir uns durch die Formel $C_{12}\ H_{10}\ O_{11}\left\{\begin{matrix}2\ Pb\ O\\3\ aq.\end{matrix}\right\}$ versinnlichen.

2½ basisch citronensaures Bleioxyd.

$$2\,(C_{12}\,H_{10}\,O_{11})\left\{\begin{matrix}5\,PbO\\H_2O\end{matrix}\right\}+aq.$$

Bei der Behandlung des dreibasischen Bleisalzes mit einer concentrirten Auflösung von Citronensäure bleibt ein schweres, krystallinisches, glänzendweifses Pulver zurück, welches nach dem Abwaschen mit Wasser über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Die Flüssigkeit enthält das zweibasische Bleisalz in Auflösung, welches beim Abdampfen in kleinen, durchsichtigen Nadeln sich abscheidet.

	I.		II.		III.
Substanz	0,817 Grm.	—	2,469	—	1,469
Kohlensäure	0,487 „	—	—	—	—
Wasser	0,117 „	—	—	—	—
Bleioxyd	— „	—	1,5039	—	0,897

In 100 Theilen:

I.		II.		III.
C 16,3 H 1,58	}	Pb O 60,91	—	Pb O 61,05

Diese Resultate führen zu der Formel:

$$2\,\overline{Ci}\left\{\begin{matrix}5\,PbO\\H_2O\end{matrix}\right\}\text{ aq., welche verlangt:}$$

C_{24}	1820,4	—	16,04
H_{24}	149,7	—	1,32
O_{24}	2400	—	21,17
5 Pb O	6972	—	61,47
	11342,1	—	100,00.

Hiernach kann das Salz als eine Doppelverbindung des neutralen, dreibasischen Salzes mit dem wasserfreien, zweibasischen Bleisalz angesehen werden.

Die Bildung desselben erklärt sich leicht, wenn man sich aus 4 Atomen des dreibasischen Salzes, 2 Atome Bleioxyd durch Citronensäure in der Art aufgenommen denkt, dafs die-

selben an die Stelle von 2 Atomen Wasser der Säure $C_{12} H_{10} O_{11}$, 5 aq. treten, wodurch das in der Auflösung erhaltene, zweibasische Bleisalz gebildet wird, während 4 Atome des 2½-basischen Salzes ungelöst zurückbleiben.

$$4\ (C_{12} H_{10} O_{11})\ 12\ Pb O + 4\ aq.$$
$$\text{plus}\quad C_{12} H_{10} O_{11} + 5\ aq.$$
$$\text{geben:}\quad 4\ (C_{12} H_{10} O_{11}) \left\{ \begin{matrix} 10\ Pb O \\ 2\ H_2 O \end{matrix} \right\} + 2\ aq.$$
$$\text{und}\quad C_{12} H_{10} O_{11} \left\{ \begin{matrix} 2\ Pb O \\ H_2 O \end{matrix} \right\} + aq.$$

Vierbasisch citronensaures Bleioxyd.

$C_{12} H_{10} O_{11}$, 4 Pb O, aq. (Berzelius.)

Durch Digestion des dreibasisch citronensauren Bleioxyds mit kaustischem Ammoniak erhielt Berzelius ein schweres weifses Pulver, dessen Zusammensetzung durch die obige Formel ausgedrückt wird.

Läfst man die Einwirkung des Ammoniaks auf das dreibasische Salz längere Zeit fortdauern, so erhält man die folgende Verbindung, welche 5 Atome Bleioxyd enthält.

Fünfbasisch citronensaures Bleioxyd.

$$C_{12} H_{10} O_{11} \left\{ \begin{matrix} 5\ Pb O \\ H_2 O \end{matrix} \right\} + 2\ aq.$$

Ich erhielt diese Verbindung, indem ich das dreibasische Salz zwei Tage lang mit Ammoniak, unter möglichstem Abschlufs der Luft digerirte.

Das Salz stellt ein weifses, in Wasser unlösliches Pulver dar, welches schwierig fein zu zertheilen ist und selbst nach längerem Trocknen über Schwefelsäure seine voluminöse Beschaffenheit nicht verliert.

Das analysirte Salz war frei von Kohlensäure und wurde vier Tage lang über Schwefelsäure getrocknet.

	I.	II.	III.	IV.
Substanz . .	1,5855	— 2,040	— 0,881	— 0,9302
Kohlensäure .	0,5541	— 0,714	— —	— —
Wasser . . .	0,146	— 0,214	— —	— —
Bleioxyd . .	—	— —	— 0,654	— 0,6926.

	I.	II.	III.	IV.
In 100:	C 9,42	C 9,61	PbO 74,23,	PbO 74,45.
	H 1,02	H 1,11		

Aus diesen Resultaten entwickelt sich die Formel:

C_{12}	910,24	— 9,7
H_{16}	99,83	— 1,06
O_{14}	1400	— 14,93
5 PbO	6972,5	— 74,31
	9382,77	— 100,00.

Die zwei Atome Krystallwasser, welche diese Formel verlangt, scheinen nicht zur Constitution des Salzes zu gehören, und sind wahrscheinlich nur hygroskopische Feuchtigkeit, welche das Pulver wegen seiner voluminösen Beschaffenheit über Schwefelsäure nicht verliert. Diefs vorausgesetzt, läfst sich der Ausdruck für die Zusammensetzung des 5basischen Salzes in die folgenden beiden zerlegen:

$$2\,(C_{12}\,H_{10}\,O_{11},\,5\,PbO,\,aq.) = C_{12}\,H_{10}\,O_{11}\left\{\begin{matrix}4\,PbO\\aq.\end{matrix}\right\}$$

$$C_{12}\,H_{10}\,O_{11}\left\{\begin{matrix}6\,PbO\\aq.\end{matrix}\right\} +$$

wonach die Verbindung als ein Doppelsalz von dem vierbasisch citronensauren Bleioxyd mit dem sechsbasischen Bleisalz zu betrachten wäre.

1,896 verloren bei 100° 0,064 = 3,37 pCt. Der Rechnung nach betragen 3 Atome Wasser 3,35 pCt.

Hieraus entspringt für die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Salzes die Formel:

$$C_{12}\,H_{10}\,O_{11},\,5\,PbO$$

worin 5 Atome Bleioxyd die Stelle von 5 Atomen Wasser der Säure D, (siehe oben) vertreten.

Das fünfbasisch zuckersaure Bleioxyd, $C_{12} H_{10} C_{11}$, 5 Pb O (Thaulow) ist isomer mit dem bei 100° getrockneten correspondirenden citronensauren Salz.

Sechsbasisches citronensaures Bleioxyd.

$C_{12} H_{10} O_{11}$, 6 Pb O, aq. (Berzelius.)

Durch anhaltende Digestion des dreibasisch citronensauren Bleioxyds mit einem Ueberschufs von Bleiessig erhielt Berzelius das sechsbasische Salz in der Form eines unlöslichen, nicht krystallinischen Pulvers.

1,760 des auf diese Weise dargestellten Salzes gaben, über Schwefelsäure getrocknet, 0,550 Kohlensäure und 0,144 Wasser. — 1,726 gaben 1,364 Bleioxyd. *) Diese Resultate geben die Formel von Berzelius:

			berechnet.		gefunden.
C_{12}	910,2	—	8,62	—	8,59
H_{12}	74,8	—	0,79	—	0,90
O_{12}	1200	—	11,30	—	11,61
6 Pb O	8367	—	79,29	—	78,90
	10552	—	100,00	—	100,00.

Vierbasisch citronensaures Kupferoxyd.

$$C_{12} H_{10} O_{11} \left\{ \begin{matrix} 4\ Cu O \\ H_2 O \end{matrix} \right\} + 2\ aq.$$

$C_{12} H_{10} O_{11} \left\{ \begin{matrix} 4\ Cu O \\ H_2 O \end{matrix} \right\}$ bei 100° (analog der Säure D.)

$C_{12} H_{10} O_{11}$ (4 Cu O) bei 150° (analog der Säure C.)

Eine Auflösung von neutralem, essigsaurem Kupferoxyd wird durch citronensaures Natron auch beim Kochen nicht gefällt. Beim Erhitzen einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd mit

*) Sämmtliche Bleibestimmungen wurden nach der Methode von Berzelius, durch Glühen, Auflösen des Oxyds mit Essigsäure, Dekantiren mit Alkohol und nochmaliges gelindes Erwärmen, ausgeführt.

einer Auflösung von Citronensäure scheidet sich ein grünes, krystallinisches Pulver ab, welches, unter dem Microskop betrachtet, aus einem Aggregat von kleinen Rhomboedern besteht.

Dieselbe Verbindung wird durch Auflösen von kohlensaurem Kupferoxyd in Citronensäure beim Erhitzen erhalten.

Das analysirte Salz war 24 Stunden lang über Schwefelsäure getrocknet und hatte seine Farbe unverändert beibehalten.

	I.	II.	III.
Substanz	1,0635	0,636	0,874
Kohlensäure	0,798	0,4772	—
Wasser	0,225	0,140	—
Kupferoxyd	—	—	0,3974

	I.	II.	III.
In 100 Theilen:	C 20,63	C 20,63	Cu O 45,46
	H 2,35	H 2,44	

Die Formel verlangt:	C_{12}	910,2	20,72
	H_{16}	99,8	2,27
	O_{14}	1400	31,88
	4 Cu O	1982,8	45,13
		4392,8	100,00.

Bei 100° verwandelt sich die grüne Farbe des Salzes in ein schönes Lasurblau. 1,1813 verloren 0,064 = 5,4 pCt. Der Rechnung nach betragen 2 Atome Wasser 5,12 pCt. — Bei 150° verloren dieselben 1,1813 = 0,0892 = 7,53 pCt. Berechnet betragen 3 Atome = 7,6 pCt. — Bei 170° wird die Verbindung zersetzt.

J. Gay-Lussac hat für die Zusammensetzung dieses Salzes die Formel C_{12} H_{10} O_{11}, 4 Cu O, 4 aq. aufgestellt, welche 44,01 pCt. Kupferoxyd verlangt.

Ich erhielt in einer Analyse des lufttrocknen Salzes von 0,7812 Grm. 0,342 Kupferoxyd = 43,77 pCt. Indessen glaube ich die obige Formel für richtiger halten zu müssen und schreibe diese Abweichung in den Resultaten einer unvollkommenen Austrocknung zu.

Citronensaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Die vierbasische Verbindung löst sich in kaustischem Ammoniak zu einer himmelblauen Flüssigkeit auf, welche beim Zusatz von Alkohol getrübt wird und nach einiger Zeit dunkelblaue, ölartige Tropfen ausscheidet, die auch bei längerem Stehen nicht krystallinisch werden.

Citronensaures Aethyloxyd.

$C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$, 3 ($C_4\ H_{10}\ O$) (Dumas.)

$C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$, 3 Ae O, aq. (Malaguti.)

Der Citronensäure-Aether ist von Dumas und Malaguti mit verschiedenen Resultaten analysirt worden. Dumas fand für seine Zusammensetzung die Formel $C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$, 3 Ae O, analog den wasserfreien citronensauren Salzen, und sah hierin einen entscheidenden Beweis für die Ansicht von Liebig, nach welcher die wasserfreie Citronensäure nach der Formel $C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$, zusammengesetzt betrachtet werden mufs.

Ich stellte diese Verbindung durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine siedend erhaltene, gesättigte Auflösung von Citronensäure in absolutem Alkohol dar. Das gebildete Chloräthyl und die überschüssige Salzsäure wurden durch Abdampfen zum gröfsten Theil entfernt und der Aether durch mehrmaliges Abwaschen mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron, zuletzt mit Wasser, von den letzten Spuren von freier Salzsäure und Chloräthyl befreit. Die ölartige Verbindung wurde im Wasserbade abgedampft und hierauf 8 Tage lang über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet.

0,4068 Grm. gaben 0,7495 Kohlensäure und 0,271 Wasser. Diese Resultate führen zu der Formel $C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$, 3 Ae O, aq:

			berechnet.		gefunden.
C_{24}	1820,4	—	50,81	—	50,65
H_{42}	262	—	7,31	—	7,40
O_{15}	1500	—	41,88	—	41,95
	3582,4	—	100,00	—	100,00.

Man mufs hieraus schliefsen, dafs der Citronensäureäther unter gewissen Bedingungen dasselbe Verhalten wie die übrigen citronensauren Salze in höherer Temperatur zeigt, wonach derselbe durch Austreten von 1 Atom Wasser die von Dumas gefundene Zusammensetzung annimmt. Jedenfalls scheint die Zusammensetzung der Aethyloxydverbindungen der organischen Säuren nicht in allen Fällen einen sicheren Schlufs auf die Constitution der letzteren im wasserfreien Zustande zuzulassen.

Die in der vorliegenden Untersuchung niedergelegten Thatsachen lassen ein allgemeines Gesetz in der Constitution der Salze der Citronensäure unverkennbar durchblicken. Die dreibasischen Salze stellen sich in zwei Grundformen dar, welche den Säuren C, $= C_{12} H_{10} O_{11}$, 4 aq. und D, $= C_{12} H_{10} O_{11}$, 5 aq. correspondiren. Ihre Zusammensetzung wird durch die allgemeinen Formeln $C_{12} H_{10} O_{11}$, 3 MO, aq. (analog der Säure C,) und $C_{12} H_{10} O_{11}$, 3 MO, 2 aq. (analog der Säure D,) ausgedrückt. Die zweibasischen Salze lassen sich auf die Form:

$$C_{12} H_{10} O_{11} \left\{ \begin{matrix} 2\,MO \\ H_2O \end{matrix} \right\} + 2\ aq.$$

zurückführen. Sie sind hiernach der Säure D, analog zusammengesetzt, indem 2 Atome Hydratwasser durch 2 Atome Metalloxyd vertreten werden. In den einbasischen Salzen ist 1 Atom Hydratwasser der Säure D, ersetzt durch 1 Atom Metalloxyd.

$$C_{12} H_{10} O_{11} \left\{ \begin{matrix} MO \\ 2\,H_2O \end{matrix} \right\} + 2\ aq.$$

Der Charakter der Dreibasicität ist in keiner der bis jetzt untersuchten Säuren klarer und bestimmter ausgesprochen, als in der Phosphorsäure. Wir wissen aus der schönen Untersuchung Graham's, dafs jedes der 3 Atome Basis in den dreibasischen phosphorsauren Salzen vertreten werden kann durch 1 Atom einer anderen Basis oder durch 1 Atom Wasser, wel-

ches wir uns darin als basisches Element vorhanden denken. Die durch Eintreten von 1 oder 2 Atomen Wasser in die Constitution der dreibasischen Verbindungen der Phosphorsäure entstehenden zwei- und einbasischen Salze betrachten wir, dieser Vorstellung gemäfs, als neutrale Salze.

Ein Vergleich der neutralen phosphorsauren und citronensauren Verbindungen bietet eine überraschende Uebereinstimmung in dem Verhalten beider, ihrer elementaren Zusammensetzung nach, so ganz verschiedenen Säuren dar. Die zweibasischen Salze der Phosphorsäure repräsentiren sich unter der allgemeinen Form:

$$P_2 O_5 \left\{ \begin{matrix} 2\,MO \\ H_2O \end{matrix} \right\} + 2\,aq.$$

die der Citronensäure unter der Form:

$$C_{12} H_{10} O_{11} \left\{ \begin{matrix} 2\,MO \\ H_2O \end{matrix} \right\} + 2\,aq.$$

Der Typus für die einbasischen Salze beider Säuren ist:

$$P_2 O_5 \left\{ \begin{matrix} MO \\ 2\,H_2O \end{matrix} \right\} + 2\,aq.$$

$$C_{12} H_{10} O_{11} \left\{ \begin{matrix} MO \\ 2\,H_2O \end{matrix} \right\} + 2\,aq.$$

Das basische Wasser in den Verbindungen der Citronensäure spielt dieselbe Rolle wie in den Verbindungen der Phosphorsäure. In den zweibasischen Salzen erfordert die Austreibung dieses einen Atoms basischen Wassers eine weit höhere Temperatur, wie die des Krystallwassers und ist in vielen Fällen mit der Zerstörung der Säure selbst verbunden. Das einbasische Kalisalz verliert bei 100° sein Krystallwasser und krystallisirt bei dieser Temperatur wieder mit 2 Atomen seines basischen Wassers. — Nach diesem, dem Charakter der Phosphorsäure ganz entsprechenden Verhalten der Citronensäure, müssen beide Säuren unter demselben Gesichtspunkt betrachtet werden.

Diese Ansicht wird vollkommen durch das Verhalten der citronensauren Salze in höherer Temperatur gerechtfertigt, indem die wasserfreie Citronensäure stets unter der Form $C_{12} H_{10} O_{11}$ auftritt, und beim Zusatz von Wasser wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurückgeführt werden kann.

Chemische Untersuchung der neugefassten, warmen Quelle zu Asmannshausen;

von Dr. *R. Fresenius* und Dr. *H. Will.* *)

In einer Entfernung von etwa 1400 Fufs unterhalb Asmannshausen befinden sich fünf Mineralwasserquellen, welche sich als solche sowohl durch ihren Geschmack, als auch namentlich durch ihre hohe Temperatur sogleich zu erkennen geben.

Diese Quellen, welche nach vorhandenen Urkunden schon im fünfzehnten Jahrhundert als heilkräftig bekannt nnd vielfach im Gebrauche waren, wurden im Laufe der Zeit verschüttet, ihre Benutzung hatte somit aufgehört und nur die ältesten Bewohner Asmannshausens erinnerten sich noch ihres Daseyns.

Mit vieler Mühe und bedeutendem Geldaufwande sind die genannten Quellen vor einigen Jahren wiederum ausgeräumt worden. Vier derselben entspringen in einem gemeinschaftlichen, aus grofsen Quadersteinen aufgeführten, noch ganz wohlerhaltenen Bassin, etwa 240 Fufs vom Rhein entfernt. Die fünfte, die

*) Die Untersuchung des Wassers dieser neuentdeckten Quelle, die in ihrem Vorkommen so viel Interessantes und Bemerkenswerthes darbietet, ist von meinen Assistenten, den Herren DD. Fresenius und Will mit ihrer bekannten Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit unter meinen Augen in dem hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt worden.

Justus Liebig.

wärmste, welche früher im Rheine befindlich war, liegt jetzt in Folge von Anschwemmungen etwa 25 Fufs vom Ufer entfernt, inmitten eines Wiesengrundes.

Die Asmannshäuser Badgesellschaft hat die letztere Quelle, den günstigen Zeitpunkt eines ungewöhnlich niederen Rhein-Wasserstandes benutzend, neu fassen lassen. Die Fassung ist dauerhaft und in jeder Weise zweckmäfsig. Der runde, vier Fufs im Durchmesser haltende Schacht ist 28 Fufs tief mit Kalksteinen ausgemauert, auf dem Grunde desselben, welcher mit feinem, zuweilen gröbere Quarztheilchen führendem, grauem Sande bedeckt ist, wurden drei Quellen, deren Temperatur nicht ganz übereinkam, wahrgenommen. Das vereinigte Wasser dieser drei Quellen steigt bei der getroffenen Einrichtung nunmehr gemeinschaftlich in dem gemauerten Schacht empor. Der Wasserstand in demselben ist in der Regel 2 bis 3 Fufs höher als der des Rheins. Aus dem Schacht führt ein Abzugsrohr in den Rhein. Die Quantität des Wassers, welches die Quelle zu Tage fördert, läfst sich bei den obwaltenden Umständen nicht mit Bestimmtheit ermitteln, nach einer bei dem Auspumpen angestellten annähernden Berechnung liefert die Quelle vier Ohm Wasser in der Minute.

Das Wasser dieser dem Rhein zunächst gelegenen Quelle ist es, dessen chemische Untersuchung wir auf Veranlassung der Asmannshäuser Badegesellschaft unternahmen.

Die Temperatur der Quelle betrug am 3. Juni 1843 bei 17,5° Temperatur der Luft und 16,5° Temperatur des Rheinwassers 31,75° C. Diese Temperatur ist so constant, dafs äussere Einflüsse sie kaum um ein Geringes hinauf oder herabzustimmen im Stande sind, wie sich aus längere Zeit hindurch angestellten Beobachtungen mit Sicherheit ergab. Diese Constanz der Temperatur kann als das sicherste Zeichen angesehen werden, dafs das Wasser der Quelle mit dem Rheinwasser in keiner direkten Communikation steht.

Aus dem Schacht steigen ohne Aufhören viele, oft sehr grofse Blasen von kohlensaurem Gas in die Höhe. Mit denselben sieht man eine ockergelbe Substanz in gröfseren und kleineren Flocken zu Tage kommen, welche sich auf der Oberfläche des Wassers neben dem eigentlichen Schacht als schleimige Masse in ziemlicher Menge ansammelt.

Unter dem Mikroscop betrachtet, stellt sich diese baregineartige Substanz als ein Gewebe von fadenförmigen Kryptogamen dar, sie enthält alle unlöslichen Bestandtheile des Wassers, welche in demselben nur durch Vermittlung der Kohlensäure gelöst sind (Kalk, Bittererde, Eisen, phosphorsaure Thonerde) in reichlicher Menge.

Das Wasser erscheint frisch aus der Quelle geschöpft völlig klar, farblos, in Masse kaum grünlich. Sein Geschmack ist im höchsten Grade mild, schwach, etwas alkalisch, kaum bemerkbar salzig. Ein Geruch läfst sich weder so, noch nach vorhergegangenem Schütteln wahrnehmen. Curcuma- und geröthetes Lackmuspapier werden von dem frisch aus der Quelle geschöpften Wasser nicht verändert. Georginenpapier jedoch färbt sich beim Trockenwerden schwach aber deutlich grün.

Der Boden, aus dem die Quelle entspringt, gehört der Grauwackenschiefer-Formation an. Beim Ausgraben des Schachtes stiefs man auf 3 Seiten auf harte, mit Quarz durchzogene schiefrige Grauwacke, auf der Rheinseite aber auf grauen, höchst fein zertheilten Thonschiefer.

Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Das Verhältnifs der Gewichte gleicher Volumina destillirten Wassers und Mineralwassers war bei 16° C = 14,2265 : 14,2382, woraus sich als specifisches Gewicht des letzteren 1,00082 ergibt.

Qualitative Analyse.

Das Wasser trübt sich ebensowenig bei längerem Stehen an der Luft, als bei einmaligem Aufkochen. Bei einer Tem-

peratur von 40 bis 50° C entwickeln sich sparsame Blasen von kohlensaurem Gas. Bei längerem Kochen bildet sich auf der Oberfläche des Wassers eine Haut von kohlensauren alkalischen Erden, im Wasser scheidet sich ein geringer, flockiger Niederschlag aus. Dampft man das Wasser auf ein Viertel ein, so bemerkt man einen deutlichen Niederschlag in demselben, der sich gröfstentheils an den Wänden des Gefäfses in Form mikroscopischer Krystalle abgesetzt hat. Die Reaction ist alsdann sehr deutlich alkalisch, der Geschmack alkalisch, kaum salzig. Dampft man das Wasser zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit Wasser, so bleiben alle nur durch Vermittlung der Kohlensäure aufgelöst gewesenen Bestandtheile in Gestalt eines unlöslichen Pulvers zurück.

Die qualitative Analyse zerfiel in die Untersuchung dieses Rückstandes und in die Ermittlung der in Lösung befindlichen Salze. Sie wies als Bestandtheile des ersteren kohlensauren Kalk, kohlensaure Magnesia, Eisenoxyd, phosphorsaure Thonerde, Spuren von Mangan und endlich Kieselsäure nach. In der Auflösung befanden sich von Basen Natron, Kali und Lithion, von Säuren und sie vertretenden Körpern Chlor, Schwefelsäure, Kohlensäure, Spuren von Brom und Humussäure und aufserdem eine extraktive organische Materie in äusserst geringer Menge. Negative Resultate gaben die Prüfungen auf Jod, Salpetersäure, Strontian u. s. w.

Quantitative Analyse.

Dieselbe zerfiel der Hauptsache nach ebenfalls in die Bestimmung der löslichen und in die der unlöslichen Bestandtheile. Die ersteren bestimmten wir aus einer durch vorsichtiges Eindampfen von 100 Pfund Wasser in Porcellangefäfsen erhaltenen Lauge, deren Verhältnifs zum Wasser durch Bestimmung der Chlormengen in jener und in diesem zuvor auf's genaueste ermittelt wurde. Die unlöslichen Bestandtheile hingegen bestimmten

wir direkt in zuvor filtrirtem Wasser, indem die Untersuchung des beim Eindampfen der 100 Pfund zuvor nicht filtrirten Wassers (das Abdampfen wurde in der Apotheke zu Rüdesheim vorgenommen) erhaltenen Niederschlags, dem eine gewisse Menge Baregine beigemengt war, nicht völlig richtige Resultate gegeben haben würde. Das Weitere ergibt sich aus den Einzelbestimmungen von selbst.

1. *Bestimmung des Gesammtquantums der fixen Bestandtheile.*

444,88 Grm. Wasser gaben durch Verdampfen im Wasserbad und gelindes Erhitzen des Residuums bis alles Wasser ausgetrieben war 0,4390 Grm. = 0,09867 Procent trocknen Rückstand.

2. *Bestimmung des Gesammtquantums der löslichen Bestandtheile.*

Von den in 1, erhaltenen 0,439 Grm. wurden von Wasser aufgenommen 0,3166 Grm. = 0,080314 Procent.

3. *Bestimmung des Gesammtquantums der unlöslichen Bestandtheile.*

Von den in 1, erhaltenen 0,4390 Grm. wurden von Wasser nicht aufgenommen 0,0816 Grm. = 0,01836 Procent.

4. *Bestimmung des Chlors im Wasser.*

222,44 Grm. Wasser gaben Chlorsilber 0,3353 Grm.
222,44 „ „ „ ferner „ 0,3351 „
Mittel 0,3352 Grm.
= 0,037040 Procent Chlor.

5. *Bestimmung des Chlors in dem von 100 Pfund auf 2 Pfund eingedampften Wasser.*

30,04 Grm. des eingedampften und filtrirten Wassers gaben Chlorsilber 2,2703 Grm.

2,2703 Grm. Chlorsilber entsprechen mit Zugrundelegung des in 4, Gefundenen 1506,6 Grm. Wasser, also sind 30,04 Grm.

des eingedampften Wassers = 1506,6 Grm. des Wassers, wie es aus der Quelle kommt.

6. *Bestimmung des Chlors in dem abgedampften Wasser nach dem Eindampfen desselben mit Salzsäure im Ueberschufs und Glühen des Rückstandes.*

22,7907 Grm. des eingedampften und filtrirten Wassers = 1143 Grm. Wasser gaben 2,1603 Grm. Chlorsilber = 0,53294 Chlor = ... 0,046626 Procent.
13,756 Grm. des eingedampften und filtrirten Wassers = 689,6 Grm. Wasser gaben 1,2945 Grm. Chlorsilber = 0,319352 Chlor = 0,046288 „

Mittel = 0,046455 Procent.

7. *Bestimmung des gesammten Kalis.*

170,085 Grm. des abgedampften und filtrirten Wassers = 8530 Grm. Wasser wurden mit Salzsäure übersättigt, und mit Chlorbaryum versetzt, so lange ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entstand. Das Filtrat wurde mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak erhitzt, die von dem kohlensauren Baryt abfiltrirte Lösung eingedampft, der Rückstand zur Verjagung der Ammoniaksalze geglüht, in verdünntem Weingeist gelöst und mit Platinchlorid gefällt. Das erhaltene Kaliumplatinchlorid betrug 1,8542 Grm., entsprechend 0,56673 Chlorkalium = 0,00664 Procent Chlorkalium oder 0,004202 pCt. Kali.

8. *Bestimmung des schwefelsauren Kali's.*

Der Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, welcher bei der in 7. beschriebenen Operation erhalten wurde, betrug 0,5303 Grm. = 0,002136 Procent Schwefelsäure, welche binden 0,002513 Kali zu 0,004649 schwefelsaurem Kali.

9. *Bestimmung des Chlorkaliums.*

Wir fanden in 7. Kali im Ganzen 0,004202
davon sind gebunden an Schwefelsäure nach 8 . . 0,002513

bleiben 0,001689,

welche entsprechen 0,002671 Chlorkalium, enthaltend Chlor 0,001267.

10. *Bestimmung der an Alkalien gebundenen Kohlensäure.*

Wir fanden in 6. Chlor . . . . . 0,046455 Procent
„ „ „ 4. „ . . . . . 0,037040 „

bleibt 0,009415 Procent,

welches Kohlensäure ersetzt hat 0,005855 Grm.

11. *Bestimmung des kohlensauren Lithions.*

114,35 Grm. des abgedampften und filtrirten Wassers = 5734 Grm. Wasser wurden unter Znsatz von phosphorsaurem Natron zur Trockne verdampft. Beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser blieben 0,0861 Grm. phosphorsaures Natron-Lithion zurück, dessen Reinheit sich aus seinem Löthrohrverhalten ergab. 0,0861 Grm. phosphorsaures Natron-Lithion entsprechen 0,000186 Procent Lithion = 0,00054 pCt. Chlorlithium (enthaltend 0,000456 Chlor) = 0,00047 kohlensaurem Lithion (enthaltend 0,000284 Kohlensäure.)

12. *Bestimmung des Natrons im Ganzen.*

Wir nahmen dieselbe auf zwei verschiedene Weisen vor.

a) 170,085 Grm. des abgedampften und filtrirten Wassers = 8530 Grm. Wasser wurden mit Salzsäure übersättigt und mit Chlorbaryum versetzt, so lange ein Niederschlag entstand. Aus dem Filtrat entfernte man den Barytüberschufs durch kohlensaures Ammoniak, verdampfte die vom kohlensauren Baryt getrennte Flüssigkeit und glühte den Rückstand, welcher nunmehr alle Alkalien im Zustande von Chlormetallen enthielt. Ihr Gewicht betrug . . . . . 6,950 Grm.
= 0,081477 Procent.

Zieht man hiervon ab die gefundene Menge des Kalis und Lithions ausgedrückt als Chlormetalle und zwar

Chlorkalium nach 7. . . .	0,006643	
Chlorlithium nach 11. . .	0,000540	
zusammen	0,007183	Procent.
so bleibt Chlornatrium	0,074294	=

0,039603 Procent Natron.

b) Wir fanden in 6. dafs der mit Salzsäure gesättigte und geglühte Rückstand enthielt Chlor . . . . 0,046455 Procent.

Zieht man davon ab die an Kalium gebundene Menge mit	0,001267,	
die an Lithion gebundene, mit .	0,000456,	
zusammen	0,001723	„
so bleibt Rest	0,044732	Procent,
entsprechend 0,74106 Chlornatrium, gleich .	0,039490	Natron.
Wir fanden nach a.	0,039603	„
Mittel	0,039546	Natron.

13. *Bestimmung des kohlensauren Natrons.*

Nach 10 ist das Gesammtquantum der an Alkalien gebundenen Kohlensäure . . . . . 0,005855.

Nach 11 ist davon gebunden an Lithion . . . 0,000284

bleibt 0,005571,

welche mit 0,0078467 Natron verbunden ist zu 0,0134177 kohlensaurem Natron.

14. *Bestimmung des Chlornatriums.*

Dieselbe geschah ebenfalls in zwei verschiedenen, sich gegenseitig controlirenden Weisen.

a. Nach 12. ist die Gesammtmenge des Natrons 0,039546

davon ist gebunden an Kohlensäure nach 13. 0,007846

Rest 0,031700,

entsprechend 0,059427 pCt. Chlornatrium.

b. Wir fanden in 4. als Gesammtmenge des Chlors 0,037040

davon ist gebunden an Kalium nach 9. . . 0,001267

Rest 0,035773 Chlor,

welche mit 0,023490 Natrium verbunden sind zu 0,059263 Chlornatrium.

Nach a. fanden wir . . . . . 0,059427 „

Mittel 0,059345 Chlornatrium.

15. *Zusammenstellung der durch Addition der einzelnen Bestandtheile gefundenen Menge der löslichen Bestandtheile mit der direkt gefundenen als Controle.*

Nach 2 betragen die löslichen Bestandtheile zusammengenommen 0,080314

Nach	8	beträgt	das schwefelsaure Kali	0,004649
„	9	„	„ Chlorkalium	0,002671
„	11	„	„ kohlensaure Lithion	0,000470
„	13	„	„ „ Natron	0,013417
„	14	„	„ Chlornatrium	0,059345

zusammen 0,080552.

16. *Bestimmung des kohlensauren Kalks.*

1050 Grm. Wasser wurden mit Salzsäure angesäuert, zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet, alsdann mit Wasser behandelt, die unlöslich gewordene Kieselsäure abfiltrirt, das Filtrat mit Salpetersäure erhitzt, mit Ammoniak übersättigt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit oxalsaurem Ammoniak gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde durch Glühen in kohlensauren Kalk verwandelt, er betrug . . . . . 0,1170 Grm.

1050 Grm. Wasser gaben bei einem zweiten Versuche . . . . . 0,1183 „

Mittel 0,1176 Grm.

= 0,011200 pCt. enthaltend 0,0048944 Kohlensäure.

17. *Bestimmung der kohlensauren Magnesia.*

1050 Grm. Wasser gaben auf die in 16, beschriebene Weise behandelt durch Fällen der vom oxalsauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit mit phosphorsaurem Natron und Glühen des erhaltenen Niederschlages pyrophosphorsaure Magnesia 0,051 Grm.
1050 Grm. Wasser gaben bei einem zweiten Versuche . . . . . 0,052 „

Mittel 0,0515 Grm.

= 0,039093 kohlensaurer Magnesia = 0,003723 pCt., enthaltend 0,0019232 Kohlensäure.

18. *Bestimmung des kohlensauren Eisenoxyduls.*

Die in 16, erhaltene, von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure erwärmt und mit Ammoniak gefällt. Den erhaltenen Niederschlag löste man nach dem Auswaschen in Salzsäure und fällte die Lösung mit Kalilauge im Ueberschufs, erwärmte und filtrirte ab. Der erhaltene Niederschlag von Eisenoxyd wog . . . . . 0,0025 Grm.
bei einem zweiten Versuche wurde aus derselben Quantität Wassers erhalten . . . . 0,0023 „

Mittel 0,0024 Grm. =

0,000238 pCt. = 0,000348 kohlensaurem Eisenxydul, enthaltend Kohlensäure 0,000134.

19. *Bestimmung der phosphorsauren Thonerde.*

Die in 18, erhaltene, von dem Eisenoxydhydrat abfiltrirte kalische Lösung wurde mit Salzsäure neutralisirt und Ammoniak im geringen Ueberschufs hinzugefügt. Der erhaltene Niederschlag betrug . . . . . 0,0015 Grm.
Bei einem zweiten Versuch . . . . . 0,0020 Grm.

Mittel 0,00175 „

= 0,000169 Proc.

Dafs der erhaltene Niederschlag keine reine, sondern phosphorsaure Thonerde war, ersahen wir aus einem auf gleiche Art, aber aus einer sehr bedeutenden Wassermenge erhaltenen Niederschlage, indem wir denselben in Salzsäure lösten, Weinsteinsäure und alsdann Ammoniak zusetzten und endlich schwefelsaure Magnesia hinzufügten. Der krystallinische Niederschlag von basisch phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde erschien deutlich und mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften.

20. *Bestimmung der Kieselerde.*

1050 Grm. Wasser lieferten nach der in 16. beschriebenen Weise behandelt Kieselerde . . . . . 0,028 Grm.

1050 Grm. lieferten bei einem zweiten Versuche 0,029 Grm.

Mittel 0,0285 Grm.

= 0,002714 Proc.

21. *Zusammenstellung der durch Addition der einzelnen unlöslichen Bestandtheile gefundenen Menge mit der direkt gefundenen als Controlle.*

Nach 3. fanden wir als Gesammtmenge der unlöslichen Bestandtheile . . . . . 0,018360 Proc.

Nach	16	beträgt der kohlensaure Kalk	0,011200
„	17	„ die „ Magnesia	0,003723
„	18	„ das Eisenoxyd . .	0,000238
„	19	„ d. phosphors. Thonerde	0,000169
„	20	„ die Kieselsäure . .	0,002714

Zusammen 0,018044 Proc.

22. *Vergleichung der durch Addition aller einzelnen fixen Bestandtheile erhaltenen Menge mit der direkt erhaltenen als Schlufscontrolle.*

Die durch Addition der einzelnen löslichen Bestandtheile erhaltene Gewichtsmenge beträgt nach 15 . . 0,080552 Proc

Die durch Addition der einzelnen unlöslichen Bestandtheile erhaltene Menge beträgt nach 20 . . . . . 0,018040 Proc.

Zusammen 0,098592 Proc.

Wir fanden direkt in 1 . . . . . 0,098670 Proc.

23. *Bestimmung der Kohlensäure im Ganzen.*

360 Cubikcentimeter Wasser = 360,29 Grm. gaben mit Chlorcalcium und Ammoniak zusammengebracht Niederschlag 0,453 Grm.

360 C. C. gaben ferner . . . . . 0,458 »

360 » » » . . . . . 0,457 »

360 » » » . . . . . 0,466 »

Zusammen 1,834 Grm.

Mittel 0,4585 »

= 0,12725 Proc.

1. 0,5522 Grm. dieses Niederschlags gaben beim Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure in einem Apparate, der das Entweichen von Wasser verhinderte, Kohlensäure . . . 0,203.

2. 0,5568 Grm. gaben ferner . . . . . 0,201.

Nach 1 liefern 100 Theile Niederschlag . . . . 36,76.

Nach 2 liefern 100 Theile Niederschlag . . . . 36,10.

Mittel 36,43.

0,12725 Grm. des Niederschlags, entsprechend 100 Theilen Wasser, liefern demnach 0,046357 Grm. Kohlensäure.

24. *Bestimmung der freien Kohlensäure.*

Gesammtmenge der Kohlensäure nach 22 . .			0,046357
Gebundene Kohlensäure			
an Lithion	nach 11, ...	0,000284	
» Natron	» 13, ...	0,005571	
» Kalk	» 16, ...	0,004894	
» Magnesia	» 17, ...	0,001923	
» Eisenoxydul	» 18, ...	0,000134	
		Zusammen	0,012806

bleibt für freie Kohlensäure 0,033551,

entsprechend 16,9445 Cubikcentimenter bei 0° gleich 16,9445. [(1 + 0,00365 : 31,75) = 1,11588] = 18,910062 Cubikcentimeter bei 31,75° C., als der Temperatur der Quelle.

25. *Zusammenstellung.*

I. 10,000 Gewichtstheile Mineralwasser enthalten:

A. Fixe Bestandtheile;

a. in wägbarer Menge vorhandene:

Schwefelsaures Kali	0,4649
Chlorkalium	0,2671
Chlornatrium	5,9345
Kohlensaures Natron	1,3417
Kohlensaures Lithion	0,0470
Kohlensauren Kalk	1,1200
Kohlensaure Magnesia	0,3723
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0348
Phosphorsaure Thonerde	0,0169
Kieselsäure	0,2714

b. in unwägbarer Menge vorhandene:

Bromnatrium

Kohlensaures Manganoxydul

Humussäure

Extractive organische Materie

Summa der fixen Bestandtheile	9,8706

B. Flüchtige Bestandtheile.

Freie Kohlensäure	3,3551
Summa aller Bestandtheile	13,2257.

Die 0,033551 Gewichtstheile Kohlensäure entsprechen, wenn man unter 1 Theil 1 Grm. versteht, bei der Temperatur der Quelle (31,75° C.) 18,91006 Cubikcentimeter.

Nach dem gefundenen specifischen Gewichte sind 100,082 Gewichtstheile Mineralwasser = 100 Volumtheilen. 100 Gewichtstheile des Wassers enthalten aber 18,91006 C. C. Kohlensäure, 100,082 sonach 18,925. — 100 Volumtheile Mineralwasser enthalten demnach 18,925 Volumen Kohlensäure.

II. Ein Pfund Wasser = 16 Unzen = 7680 Gran enthält:

A. Fixe Bestandtheile:

Schwefelsaures Kali	0,357043	Gran.
Chlorkalium	0,205133	»
Chlornatrium	4,557696	»
Kohlensaures Natron	1,030425	»
Kohlensaures Lithion	0,036096	»
Kohlensauren Kalk	0,860160	»
Kohlensaure Magnesia	0,285926	»
Kohlensaures Eisenoxydul	0,026726	»
Phosphorsaure Thonerde	0,012979	»
Kieselsäure	0,208435	»
Summa der fixen Bestandtheile	7,580619	Gran

B. Flüchtige Bestandtheile:

Freie Kohlensäure	2,576717	Gran
Summa aller Bestandtheile	10,157336	Gran.

2,576717 Gran Kohlensäure entsprechen 6,05600 Cubikzollen (1 Pfund Wasser = 32 Cubikzoll) bei der Temperatur der Quelle.

Untersuchung der Producte von der trockenen Destillation des Tabaks und über die chemische Beschaffenheit des Tabakrauchs;

von Prof. Dr. *W. C. Zeise.*

Der Tabak verdient in Rücksicht auf die ausgedehnte Anwendung, welche man davon macht, mehr, als verschiedene andere Pflanzenkörper, eine gründliche Untersuchung. Wir haben zwar einige Versuche, welche theils die chemischen Bestandtheile der Blätter im Allgemeinen betreffen (nämlich von Vauquelin, so wie von Posselt und Reimann), theils aber nur die in denselben vorkommende, eigenthümliche Base, das Nicotin; aber die ersteren, nämlich die über die chemische Beschaffenheit im Allgemeinen, sind nur wenig belehrend.

Ueber die Producte der trockenen Destillation der Tabaksblätter haben wir eine Untersuchung von Unverdorben,*) aber diese lehrt auch nicht viel und, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, sind die Resultate derselben sehr unvollständig.

Die Benutzung des Brunner'schen Aspirators bei verschiedenen Arbeiten führte mich auf den Gedanken, ihn als Tabaksraucher anzuwenden, um den Rauch zur genaueren Untersuchung aufzusammeln.

Ich habe diefs einfach dadurch ausgeführt, dafs ich den Aspirator mit einem Glasrohr verband und dieses wiederum mit einem Pfeifenkopf mit angezündetem Tabak. Für einige Versuche wurde der Rauch durch eine Auflösung von Kali geleitet, für andere durch verdünnte Schwefelsäure, und für noch andere durch ein langes, ziemlich weites, mit Glasscherben gefülltes und stets gut abgekühltes Glasrohr. Auf diese Weise, und nur durch sie, erhält man das Condensirbare des Rauchs, wenn man

*) Pogg. Ann. Bd. VIII. S. 399.

es nicht von einer Flüssigkeit eingesogen bekommen will, bequem zurückgehalten. Das Condensirte setzt sich dann in Menge auf und zwischen die Glasscherben in Gestalt einer braunen, theerartigen Masse an.

Wiewohl ich auf diese Weise die Producte erhalten habe, welche bei dem gewöhnlichen Rauchen des Tabaks in hinreichender Menge hervorgebracht werden, so ist doch leicht einzusehen, dafs man noch reichlicher die erhalten kann, welche bei einer gewöhnlichen, trockenen Destillation entstehen. In Erwägung, dafs diese im Wesentlichen mit den durch das gewöhnliche Rauchen entstehenden einerlei seyn möchten, weil hierbei der verbrennende Tabak beständig die Zerstörung eines anderen Theiles Tabak bewirkt, und zwar auf eine den Zersetzungen durch gewöhnliche, trockene Destillation durchaus analoge Weise, so habe ich auch und vorzüglich Versuche mit den Producten der trockenen Destillation des Tabaks angestellt.

Um dieselben leicht in ansehnlicher Menge zu erhalten, nahm ich die Arbeit mit mehreren Pfunden Tabak auf ein Mal in den bekannten, eisernen Quecksilberflaschen vor, wobei die Verdichtung der flüchtigen Producte mit Hülfe eines guten Kühlapparates befördert wurde. Ich verband jedoch die tubulirte Vorlage noch mit einem Glasrohr, welches Glasscherben enthielt, in welchem sich, ungeachtet der sehr guten Abkühlung des Kühlrohres, doch noch eine nicht unbedeutende Menge jener theerartigen Masse ansammelte.

Bei der trockenen Destillation in gleichmäfsig steigender Hitze bis zum Durchglühen des Rückstandes, erhält man zunächst eine grofse Menge von den gewöhnlichen, eigenthümlichen Gasarten und ein Destillat, welches aus einer röthlich braunen, wässerigen Flüssigkeit, und einer schwarzbraunen, theerartigen oder vielleicht richtiger fettigen Masse besteht. Unterwirft man diese, nachdem sie durch Filtration von der wässerigen Flüssigkeit geschieden worden ist, der Destillation mit einem Zusatz von

wenig Wasser, so geht eine nicht geringe Menge eines hellgelben, auf dem mit übergegangenen Wasser schwimmenden, stark und eigenthümlich riechenden Oels über. Das mit übergegangene Wasser enthält viel Ammoniak, verbunden mit Kohlensäure und einer anderen Säure.

Unterwirft man darauf den Rückstand von jener Destillation auf's Neue einer Destillation mit einem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, so wird etwas von einem anderen Oel erhalten, welches dunkelbraun und ebenfalls specifisch leichter als Wasser ist, welches aber einen ganz andern und widrigeren Geruch besitzt; das mit demselben übergegangene Wasser ist sauer.

Der Rückstand ist dann eine schwarze, spröde, harzige Masse, die, nachdem man sie in fein geriebenem Zustande mit heifsem Wasser so lange behandelt hat, als dieses noch sauer wird und eine bräunliche Farbe annimmt, durch Digestion mit Alkohol eine stark gefärbte, dunkelbraune Auflösung giebt, aber einen grofsen Theil von einem schwarzbraunen, in Alkohol unauflöslichen Körper zurückläfst. — Das durch Alkohol Ausgezogene giebt nach der Abscheidung des Alkohols eine braune Masse, die in der Wärme, welche aber nicht so grofs ist, dafs sie eine sichtbare Zerstörung bewirken kann, nicht in einen spröden Zustand gebracht werden kann, sondern sie bleibt stets pechartig; wahrscheinlich ist sie eine Verbindung von einem harzigen und einem sehr schwer zu verflüchtigenden, ölartigen Körper, durch welchen letzteren vielleicht der erstere in Alkohol unauflöslich geworden ist.

Aus dem nach der Behandlung mit Alkohol getrockneten Rückstande zieht Aceton eine grofse Menge aus und giebt damit ebenfalls eine dunkelbraune Auflösung, die aber nach einiger Verdampfung einen in dem Aceton unauflöslichen Körper absetzt, der Anfangs braun erhalten wird, den man aber durch wiederholte Auflösung in kleinen Portionen heifsen Acetons bei der Abkühlung grau und von fettiger Beschaffenheit erhält. Dessel-

ben Stoff erhält man noch leichter durch Kochen jenes Rückstandes mit Aceton, worauf man die heifs filtrirte Auflösung zum Abkühlen hinstellt. Er verhält sich in reinem Zustande, worin man ihn am leichtesten durch Auflösen in heifsem Aether und Abkühlen der Lösung erhält, wie *Paraffin*. — Der braune Körper, welcher den gröfsten Theil ausmacht, ist, wie es scheint, ein Gemenge von mehr oder weniger verschiedenen, aber doch nahe verwandten, harzigen Körpern.

Merkwürdig ist das Verhalten dieses harzigen, mit Aceton behandelten und dann durch Erwärmung wohl getrockneten Rückstandes gegen concentrirte Salpetersäure. Es tritt nämlich, bald nachdem man ein wenig davon zugesetzt hat, eine sehr lebhafte Verbrennung überall in der Masse ein. Er enthält Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Aber da er sicher noch ein gemengter Stoff ist, so habe ich auf seine quantitative Analyse keine Zeit verwenden wollen. Auffallend ist es im Uebrigen, dafs weder braunes Bleioxyd, noch Chromsäure, eine heftige Einwirkung darauf hat. Nach der Verbrennung mit Salpetersäure bleibt eine graubraune, zähe Masse zurück.

Der wässerige Theil von dem ursprünglichen Destillat des Tabaks, welcher nach der Filtration ziemlich klar und von röthlichbrauner Farbe ist, giebt bei der Destillation für sich nur wenig von einem Oel, welches von derselben Beschaffenheit ist, wie das zuerst angeführte. Wird darauf die Destillation fortgesetzt mit einem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, so erhält man ein wässeriges, stark saueres Destillat. Von dieser Flüssigkeit habe ich, merkwürdig genug, gefunden, dafs sie im Wesentlichen eine Auflösung von *Buttersäure* ist.

Der Geruch, welcher bekanntlich für diese Säure so ausgezeichnet ist, verräth sie nicht sogleich, weil er zu sehr in der verdünnten Auflösung durch den Geruch einer Spur von eingemengtem Oel maskirt ist, so dafs ich sie hier nur in Folge einer genaueren Untersuchung entdeckte.

stellt worden, und unter den von ihm beschriebenen Producten des Tabaks kann ich das von mir im gereinigten Zustande erhaltene Oel nicht erkennen.

Das durch Destillation der fettigen Masse mit Wasser erhaltene Oel habe ich dadurch gereinigt, dafs ich es zunächst wiederholt mit neuen Portionen Wasser schüttelte, dann zur Entwässerung über Chlorcalcium stehen liefs, abfiltrirte und zwei Mal rectificirte. — Bei den Rectificationen blieb stets ein wenig einer braunen, theerartigen Masse zurück, die bei der zweiten Rectification jedoch nur sehr wenig betrug. Es gehört demnach zu den Oelen, die für sich nicht ganz unverändert destillirt werden können. Zur Untersuchung wandte ich die durch Rectification erhaltene erste Hälfte an.

Gleich nach der Destillation hat es nur eine sehr blafsgelbliche Farbe, und es scheint eigentlich ungefärbt überzugehen. Aber beim Stehen, selbst in gut verschlossenen Flaschen, nimmt es, jedoch wahrscheinlich durch Zutritt der Luft, eine bräunliche und nach ein Paar Wochen eine braune Farbe an. Es erhält sich vollkommen durchsichtig. Sein specifisches Gewicht ist = 0,870, und sein Siedepunkt ungefähr + 195°. Es entzündet sich ziemlich leicht und verbrennt mit einer stark leuchtenden und zugleich stark rusenden Flamme. Wasser löst so gut wie nichts davon auf. Von Alkohol und Aether wird es in jedem Verhältnisse aufgenommen. Gegen die Probefarben verhält es sich vollkommen indifferent. Es löst Jod ruhig und mit brauner Farbe auf. Es absorbirt trockenes Salzsäuregas, aber nicht in grofser Menge, wodurch es dickflüssig wird und eine lebhaft bräunlich rothe Farbe bekommt. Kommt dann Ammoniak hinzu, so erhält es die blafsgelbe Farbe wieder.

Eine Elementaranalyse dieses Oels hat gezeigt, dafs es ziemlich rein erhalten wurde, was nicht häufig der Fall ist bei dieser Art von Körpern, die so oft Verbindungen von nahe verwandten Stoffen sind, deren Trennung schwer zu bewirken ist.

Da dieses Oel auf der einen Seite nicht zu den sehr flüchtigen Stoffen gehört und defshalb recht gut ohne merklichen Verlust auf die gewöhnliche Weise abgewogen werden kann, und da es auf der anderen Seite sich nicht ganz unverändert in höherer Temperatur verflüchtigt und daher nicht wohl auf die gewöhnliche Weise in einer kleinen Glaskugel bei der Analyse behandelt werden kann, weil jene inwendig mit einer unverbrannten, harzigen Haut überzogen wurde, so wählte ich für die Analyse folgende Methode: Ich bestimmte das Gewicht einer kleinen Portion von dem Oel in einer Flasche mit einem darin eingesetzten spitz ausgezogenen Trichter, tropfte dann damit das Oel aus der Flasche in das, mit einem Gemenge von geglühetem Kupferoxyd und chromsaurem Bleioxyd ungefähr halb angefüllte Verbrennungsrohr, und wog dann die Flasche mit dem Trichter auf's Neue, wodurch ich also mit völliger Genauigkeit eine bestimmte Quantität von dem Oel für die Verbrennung erhielt. Das nasse, mit geglühetem Oxyd gefüllte Rohr, wurde nun auf die gewöhnliche Weise mit dem Chlorcalciumrohr und Kaliapparate verbunden, und die Verbrennung dann wie gewöhnlich ausgeführt.

0,594 Grm. Oel gaben 1,552 Grm. Kohlensäure und 0,6425 Grm. Wasser. 100 Theile Oel enthalten demnach 71,255 Theile Kohlenstoff, 12,012 Theile Wasserstoff und folglich 16,733 Theile Sauerstoff. Bei einem anderen Versuche mit 0,396 Grm. Oel erhielt ich ein damit übereinstimmendes Resultat.

Berechnet man nun das Verhältnifs zwischen der Anzahl von Atomen für jeden dieser Stoffe, so erhält man sehr nahe 11 Atome Kohlenstoff, 22 Atome Wasserstoff und 2 Atome Sauerstoff.

		In 100 Theilen:
11 C	= 825,000	— 71,000
22 H	= 137,256	— 11,791
2 O	= 200,000	— 17,209
	1162,	

was, wie man sieht, sehr annehmbar mit den gefundenen Zahlen übereinstimmt.

Wir haben folglich in diesem Oel das so häufig vorkommende Verhältnifs zwischen der Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen, nämlich 1 : 2, dasselbe nämlich, wie in dem ölbildenden Gas oder dem Elayl, aber wir haben hier dieses zusammengesetzte Radical mit 11 multiplicirt.

Ich mufs jedoch bemerken, dafs die Resultate etwas weniger genügend sind, als sie zu seyn scheinen; denn jenes Oel ist nicht frei von einem stickstoffhaltigen Körper. Die Quantität von Stickstoff, welche ich bei einem besonderen Versuche erhielt, belief sich ungefähr auf 3 Procent.

Ausser den oben angeführten, das Verhalten dieses Oels zu anderen Stoffen betreffenden Versuchen habe, ich noch folgende angestellt.

Natrium scheint, wenn man es in das Brandöl des Tabaks bringt, nicht bei gewöhnlicher Temperatur darauf zu wirken. Kalium dagegen wirkt sogleich, aber bei gewöhnlicher Lufttemperatur nur langsam. Werden sie aber damit erhitzt, so wirken beide Metalle ziemlich lebhaft. Das Oel verändert sich dadurch in eine braunrothe, dickflüssige Masse, die bei der Destillation ein eben nicht schwer zu verflüchtigendes, blafsgelbes Oel liefert, welches aromatisch, stark und gerade nicht unangenehm riecht, während eine pechartige Masse zurückbleibt.

Sein merkwürdigstes Verhalten zeigt es gegen Kalihydrat. Hält man es nämlich mit Kalihydrat und Zusatz von weniger Wasser, als zu dessen völliger Lösung erforderlich ist, 5 bis 6 Stunden lang im Sieden in einem langhalsigen Kolben mit einem Destillirrohr, an dem man eine Kugel ausgeblasen hat, welche mit Eis umgeben ist, und destillirt zuletzt, nachdem man dasselbe weggenommen hat, so erhält man ein gelbes Oel, welches zwar, gleichwie das angewandte, leichter als Wasser ist, was aber einen ganz anderen, weit weniger widrigen Geruch besitzt.

Dasselbe ist noch weniger flüchtig, als das ursprüngliche Brandöl, und sein Siedepunkt ist = 220°. Kalium erhält sich selbst geschmolzen vollkommen blank darin.

Verdünnt man nachher den alkalischen Rückstand, scheidet dann durch Filtration einen ausgeschiedenen kohligen Körper ab, neutralisirt mit Schwefelsäure, trocknet die Flüssigkeit ein und zieht die eingetrocknete Masse mit Alkohol aus, so erhält man nach dem Verdunsten des Alkohols ein Salz, welches sich in jeder Beziehung wie buttersaures Kali verhält. Zum Ueberflufs habe ich eine Portion Buttersäure daraus mit Phosphorsäure abdestillirt.

Hieraus kann nun zwar nicht geschlossen werden, dafs dieses Brandöl eine Verbindung der Buttersäure mit einem anderen Körper ist, denn es ist leicht möglich, und selbst sehr wahrscheinlich, dafs hier Wasser mitwirkt, aber das Angeführte lehrt unzweifelhaft, dafs es eine bestimmte und genaue Verbindung zwischen diesem Brandöl und der Buttersäure ist.

Durch eine ähnliche Behandlung des Oels mit Barythydrat erhält man weit weniger Buttersäure, und durch eine alkoholische Kalilösung erhält man gar keine, ein Umstand, der folglich dafür spricht, dafs bei ihrer Bildung durch Kalihydrat Wasser mitwirkt.

Bei dieser Behandlung mit Kali kommt der Geruch nach Ammoniak, aber nicht stark hervor. Ein Versuch für die Zusammensetzung des durch die Behandlung mit Kali erhaltenen Oels gab für 100 Th. 79,896 Th. Kohlenstoff, 10,015 Th. Wasserstoff und 10,089 Th. Sauerstoff, was einigermafsen mit 21 Atomen Kohlenstoff, 32 Atomen Wasserstoff und 2 Atomen Sauerstoff übereinstimmt. Obwohl es aber durch anhaltendes Kochen mit 3 Portionen Kali erhalten worden war, so bleibt es doch zweifelhaft, dafs es rein war, und ich lege daher keinen Werth auf dieses Resultat.

Das dunkelbraune übelriechende Oel, welches bei der Destillation des pechartigen Rückstandes mit Schwefelsäure übergeht, reagirt sauer, selbst nach dem Auswaschen mit Wasser. Durch Destillation mit Kalihydrat giebt es ein gelbweifses, etwas dickflüssiges, ganz anders riechendes Oel. Der Rückstand enthält keine Buttersäure, und ich fand im Uebrigen nichts darin, was Aufmerksamkeit verdient.

Was nun die durch Rauchen des Tabaks erhaltenen Producte anbetrifft, so will ich mich nur bei dem aufhalten, welches in verdünnter Schwefelsäure, und bei dem, welces in mässig verdünnter Kalilauge erhalten wird, wenn man den Rauch in eine von diesen Flüssigkeiten leitet, so wie bei dem, welches sich in einem mit Glasscherben gefüllten, wohl abgekühlten Glasrohr absetzt.

In der verdünnten Schwefelsäure schlägt sich beim Einströmen des Tabaksrauchs ein gelbgrauer, schlammartiger Körper nieder, der, auf einem Filtrum gesammelt und ausgewaschen, in der Luft bald eine braunrothe Farbe annimmt. Getrocknet ist er pulverförmig. Er ist nicht allein unauflöslich in Wasser, Alkohol und Aether, sondern selbst auch in Kalilauge und verdünnten Säuren. Er ist geruchlos. Beim Erhitzen bis zu einem gewissen Punkte verkohlt er sich.

Derselbe Körper ist in dem an buttersaurem Ammoniak reichen Wasser enthalten, welches durch trockne Destillation des Tabaks erhalten wird, und er scheidet sich daraus durch Vermischung mit verdünnter Schwefelsäure ab. Vielleicht giebt er, bevor er die vermuthlich oxydirende Einwirkung der Luft erlitten hat, mit Ammoniak eine in Wasser auflösliche Verbindung. Aber überall habe ich nur sehr kleine Quantitäten davon erhalten und daher ihn keiner genaueren Untersuchung unterwerfen können. Im Uebrigen hat die verdünnte Säure einen Theil Brandöl und Brandharz, so wie eine bedeutende Menge Ammoniak aufgenommen.

Die Kalilauge, durch welche eine angemessene Menge Tabaksrauch gegangen war, enthielt aufser Brandöl, Brandharz, Ammoniak, Kohlensäure und ein wenig Essigsäure, auch eine bedeutende Menge Buttersäure.

Hiervon habe ich mich durch folgende Versuche überzeugt: Ich neutralisirte die Flüssigkeit genau mit Schwefelsäure und verdampfte sie dann ungefähr um $^1/_3$, worauf sie einen Theil einer theerartigen Masse abgesetzt hatte, welche ich durch Filtration abschied, und dann das Filtrat vorsichtig bis zur Trockne eindampfte. Die eingetrocknete Masse behandelte ich dann mit Alkohol, der einen grofsen Theil davon auflöste, verdunstete den Alkohol wieder und untersuchte die zurückbleibende Salzmasse. Sie stiefs nach dem Vermischen mit Schwefelsäure, besonders bei schwacher Erwärmung, einen starken Geruch nach Buttersäure aus, jedoch ein wenig gemengt mit dem nach Essigsäure, und eine verdünnte, wässerige Lösung verhielt sich gegen basisches, essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul und Kupferchlorid auf die oben angeführte Weise. Zum Einsaugen zog ich Kalilauge dem Barytwasser vor, weil sich bei der Anwendung des letzteren der Filter durch den sich ausscheidenden kohlensauren Baryt häufig verstopft.

Es ist also gezeigt worden, dafs buttersaures Ammoniak ein Hauptbestandtheil des Tabaksrauchs ist, wiewohl vielleicht das Brandöl in gewissen Beziehungen der wirksamste davon ist.

Dieses Oel erhält man bei dem eigentlichen Rauchen am reichlichsten, wenn man den Rauch durch das erwähnte, mit Glasscherben gefüllte, und während des Versuchs abgekühlte Rohr strömen läfst. Alles wird dann zuletzt mit einem dicken Ueberzug von einer braunen, theerartigen Masse überzogen erhalten, die den bekannten Geruch des Tabaksafts besitzt. Schüttet man dann die Scherben in eine Flasche mit weiter Oeffnung, spült das Rohr mit Aether aus und bringt dann diesen mit mehr

Aether in die Flasche, so erhält man nach einiger Zeit und angemessenem Umschütteln eine äufserst stark gefärbte, dunkelbraune Auflösung. Beim Filtriren derselben bleibt, wenn nicht zu viel Aether angewandt worden ist, ein braungrauer Körper zurück, der sich zum Theil in ein wenig warmem Aether auflöst und beim Erkalten mit einer bräunlich weifsen Farbe wieder abscheidet. Dieser Körper verhält sich wie Paraffin. — Das, was unaufgelöst bleibt, ist wahrscheinlich ein Gemenge von buttersaurem, essigsaurem und kohlensaurem Ammoniak.

Wird von der klaren, braunen Lösung der Aether verdunstet, so bleibt eine braune, theerartige Masse zurück, die durch Destillation mit Wasser jenes Brandöl und den pechartigen Rückstand gibt.

Die Bestandtheile des Tabakrauchs sind folglich, gleichwie die Producte der trocknen Destillation des Tabaks: ein eigenthümliches Brandöl, Buttersäure, Kohlensäure, Ammoniak, Paraffin, Brandharz, aufserdem Wasser, wahrscheinlich etwas Essigsäure, mehr oder weniger Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas. Es verdient bemerkt zu werden, dafs Kreosot gänzlich darin fehlt; vielleicht ist der Tabakrauch aus diesem Grunde weit weniger scharf, namentlich die Augen weit weniger angreifend, wie der Rauch von Holz.

Zum Rauchen habe ich besonders Portorico-Tabak angewandt, für die trockne Destillation dagegen den wohlfeileren Bischof Nr. 2.

Bekanntlich ist der Genufs verschiedener Tabak-Sorten insbesondere beim Rauchen sehr verschieden. Daher könnte es eine Art Interesse haben, die Producte der trocknen Destillation oder des Rauchens von verschiedenen Tabaksorten zu untersuchen. Inzwischen können schwerlich besonders lehrreiche Resultate aus einer solchen vergleichenden Untersuchung erwartet werden, weil sich wohl hier, wie in so vielen anderen Fällen, die Quantitäten von einem Körper, welche von bedeutendem

Einfluſs auf den Geruch und den Geschmack sind, wahrscheinlich nicht deutlich durch die eigentlich chemischen Verhältnisse zeigen.

Von gröſserer Bedeutung ist ohne Zweifel eine gründliche Untersuchung der ursprünglichen Bestandtheile der Tabaksblätter, um demnächst Kenntnifs zu erlangen, ob einer derselben, oder vielleicht nur gewisse davon gemeinschaftlich, in Folge der Metamorphose durch Wärme, die Buttersäure liefern. Auch beabsichtige ich, bei Gelegenheit eine solche Untersuchung auszuführen.

Verwandlung von Talg in Stearin;

von *W. Beetz.*

In Gruben, welche lange Zeit unbearbeitet gelegen haben, und deren Bau wieder später aufgenommen ist, finden sich zuweilen Stücke einer weifsen, fettglänzenden, im Uebrigen aber kaum fettähnlichen Substanz, die man ihrem Aeufseren nach für Speckstein oder Talk halten könnte. Es sind ohne Zweifel Stücke Talg gewesen, die in dieser Gestalt in die Grubenlampen gethan und durch die Hitze, welche das aus einem Docht brennende Fett selbst erzeugte, geschmolzen wurden. Solche Lampen waren früher sehr gebräuchlich in Bergwerken, und sind es am Harz auch jetzt noch. *)

Zwei Stücke dieser Art hatte Herr Professor Magnus vom Herrn Berghauptmann von Dechen erhalten, und mir zur Untersuchung übergeben.

*) Héron de Villefosse giebt eine Abbildung einer solchen Lampe in seinen *Richesses minérales.*

Das erste war im alten Mann der Eisensteingrube Kiffhau am Blasberge bei Oberkaltenbach, südlich von Ründeroth im Regierungsbezirk Cöln gefunden worden; die Grube hat sehr lange unbebaut gelegen, doch läfst sich die Zeit ihres Verfalls nicht genau bestimmen; seit 1825 wird sie wieder bebaut.

Die Substanz ist weifs, nur an der äufsersten Oberfläche ein wenig mit Eisenoxyd mechanisch verunreinigt. Sie ist spröde und kann zwischen den Fingern zu Pulver zerrieben werden. In warmem Aether löst sie sich ohne Rückstand, und krystallisirt daraus beim Erkalten; kalter Aather löst sie sehr wenig, vollkommen aber kochender Alkohol, aus dem sie beim Erkalten sich in Flocken absetzt. Durch eine kaustische Lauge wird sie im Kochen vollständig, aber ziemlich schwer verseift. Bei der trokkenen Destillation liefert sie Producte, die sich durch ihren intensiven Geruch als glycerinhaltiges Fett zu erkennen geben. Der Schmelzpunkt der Substanz ist 59° C., bei welcher Temperatur sie sich in eine vollkommen wasserhelle Flüssigkeit verwandelt.

Das Fett wurde mit Kupferoxyd verbrannt:

I. 0,323 Gr. Substanz gaben 0,349 Wasser und 0,904 Kohlens.
II. 0,314 Gr. gaben 0,352 Gr. Wasser und 0,878 Kohlensäure.
III. 0,316 Gr. gaben 0,361 Gr. Wasser und 0,878 Kohlensäure.

Berechnet man diese Resultate auf 100 Theile, so ergeben sich folgende Werthe:

	I.		II.		III.
C =	76,32	—	76,25	—	75,78
H =	12,00	—	12,45	—	12,69
O =	11,68	—	11,30	—	11,53
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Diese Zusammensetzung ist dieselbe, wie die von Stearin aus Hammeltalg, nach Lecanu's Methode dargestellt. Um diese mit der der beschriebenen Substanz zu vergleichen, stelle ich

hier eine Analyse desselben von Liebig und Pelouze, und die von ihnen nach der Formel gegebene Berechnung her:

	Liebig und Pelouze.		Berechnet.
146 C	= 76,14	—	76,21
286 H	= 12,30	—	12,18
170	= 11,56	—	11,61
	100,00	—	100,00.

Auch die übrigen, oben angeführten Eigenschaften der untersuchten Substanz stimmen mit denen des Stearins überein; der Schmelzpunkt ist sehr nahe derselbe, denn Stearin schmilzt bei 62°, also bei einer wenig höheren Temperatur, wenn man erwägt, dafs Hammeltalg selbst schon bei 37° sckmilzt.

Eine Portion des Fettes wurde durch kaustisches Natron verseift; die Seife war fest, und aus warmem Wasser abgeschieden bildete sie einen sehr steifen Seifenleim, selbst noch bei bedeutender Verdünnung. Sie wurde durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Die hierdurch erhaltene, fette Säure war ebenfalls fest und zerreiblich, ihr Schmelzpunkt war 60° C. Bei einer mit der Säure angestellten Verbrennung mit Kupferoxyd gaben:
0,3215 Gr. Substanz 0,3715 Gr. Wasser und 0,836 Gr. Kohlens

Diese Zusammensetzung stimmt mit der durch Chevreul's Analysen gefundenen der Stearinsäure. Zur Vergleichung stelle ich hier seine Resultate mit den obigen zusammen:

	Chevreul.		Gefunden.
70 C	= 79,963	—	79,40
134 H	= 12,574	—	12,81
5 O	= 7,463	—	7,79
	100,000	—	100,00.

Auch in der Löslichkeit verhielt sich diese fette Säure gegen verschiedene Reagentien ganz wie Stearinsäure.

Die zweite Substanz war aus der Friedrichsgrube bei Tarnowitz, wo auf silberhaltigen Bleiglanz gearbeitet wird, der sich hier in Muschelkalkdolomit findet. Der Bergbau hatte in

dieser Grube um das Jahr 1560 seine höchste Blüthe erreicht, 1618 war er nur noch unbedeutend, hielt sich jedoch bis 1754, wo er gänzlich aufhörte. 1784 wurde er wieder aufgenommen, und wird seitdem ununterbrochen betrieben.

Die Veränderungen, die dieses Fett erlitten hatte, waren noch complicirter, als die des ersten. In seinem Ansehen unterschied es sich wenig von diesem. Es war weifs, zerreiblich und im Bruch feinkörnig. In kochendem Alkohol und Aether war es nur zum Theil löslich; durch diese Auflösungsmittel wurde defshalb eine Trennung bewirkt.

Die Substanz wurde von allen mechanischen Verunreinigungen befreit, und dann sowohl die in ihrer Mitte, als die nach aufsen liegenden Theile einer Untersuchung unterworfen. Von den letzteren wurden 0,317 Gr. fein geschabte Substanz mit kochendem Alkohol behandelt, filtrirt und gewaschen. Das Filtrat wurde mit Wasser gefällt, und wog 0,057 Gr. Der Rückstand wurde mit Salzsäure gekocht, wobei sich eine fettige Substanz ausschied, deren Gewicht 0,232 Gr. betrug. Die Flüssigkeit enthielt nur Kalkerde, die als kohlensaure Kalkerde bestimmt 0,044 Gr. wog, was 0,025 Gr. Kalkerde entspricht. Der Schmelzpunkt des in Alkohol löslichen Fettes war 60°, der des durch Chlorwasserstoffsäure abgeschiedenen 58° C. Beide Fetten verhielten sich in ihren Reactionen so, dafs das erste mit Stearin, das letzte mit Stearinsäure identisch anzusehen ist, so dafs das Fett aus 0,057 Gr. Stearin und 0.257 Gr. Stearinkalkseife bestand, oder aus:

17.98	Proc.	Stearin
7,88	»	Kalkerde
73,18	»	Stearinsäure
99,04.		

Das Verhältnifs der Kalkerde zur Stearinsäure ist gerade dasselbe, wie in der Stearinkalkseife, die auf *künstlichem* Wege

dargestellt ist; denn 81,06 derselben enthalten 73,20 Stearinsäure und 7,86 Kalkerde.

Die angeführte Zusammensetzung wird durch die folgende Elementaranalyse eines Theils derselben Substanz vollkommen bestätigt.

0,317 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,833 Kohlensäure, und 0,338 Wasser. Berechnet man nun den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff für die 73,18 Proc. Stearinsäure, und die 17,98 Proc. Stearin, so mufs, falls diese Fette wirklich Stearin und Stearinsäure sind, die Summa ihrer Bestandtheile mit den Ergebnissen der Elementaranalyse übereinstimmen, was man auch aus der folgenden Zusammenstellung sieht:

	Stearinsäure.		Stearin.		Summa.		Gefunden.
C	58,54	—	13,70	—	72,24	—	71,66
H	9,22	—	2,19	—	11,41	—	11,84
O	5,42	—	2,09	—	7,51	—	8,62
Ca O					7,88	—	7,88
	73,18	—	17.98	—	99,04	—	100,00.

Von einer Portion des mehr nach innen liegenden Fettes wurden 0,986 Gr. mit kochendem Aether behandelt. Das Aufgelöste wurde eingedampft und im Wasserbad geschmolzen. Sein Gewicht betrug 0,709 Gr., der Rückstand wog 0,277. Er wurde wiederum durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und lieferte 0.249 Gr. fette Säure und 0,047 Gr. kohlensauren Kalk, was gleichbedeutend ist mit 0,026 Gr. Kalkerde. Berechnet man diefs auf 100 Theile, und stellt zur Vergleichung eine nach der Formel der Stearinseife berechnete Zusammensetzung der gefundenen Seifmenge daneben, wobei das Stearin aus dem Verluste bestimmt wird, so ergiebt sich:

Gefunden.			Berechnet.
Ca O 2,64	} 28,09		} 2,70
$\overline{\text{St}}$ 25,25			} 25,39
St 71,90			71,91
99,79			100,00.

Im Inneren bestand also die Substanz aus weniger Seife und mehr Stearin. Es ist daher anzunehmen, dafs das Fett, nachdem es, wie das zuerst beschriebene, in Stearin übergegangen war, durch benachbarte Kalkschichten einen Verseifungsprozefs erlitt, der aber im Inneren noch nicht so weit vorschritt, wie in den äufseren Lagen.

Dieser Substanz ganz ähnlich ist das von Fourcroy entdeckte *Adipocire*, von dem Chevreul*) nachgewiesen hat, dafs es aus zum Theil verseiftem Menschenfett besteht. Die Basen sind dort Ammoniak, das aus den gegenwärtigen, stickstoffhaltigen Stoffen durch Zersetzung entstanden ist, Talkerde und Kalkerde aus den Knochen. Der Verseifungsprocefs ist also ebenfalls, ganz wie bei der eben beschriebenen Substanz, lediglich durch längeres Nebeneinanderliegen eingeleitet worden.

Was die Verwandlung des Fettes in Stearin betrifft, so weisen manche Erfahrungen, die in Lichtfabriken gemacht sind, auf ganz ähnliche Veränderungen hin. In den Stearinsäurefabriken verarbeitet man gern älteres, wenigstens jähriges Fett, weil es eine reichere Ausbeute liefert. Diefs Fett sieht dann gewöhnlich weifser aus, als der frische Talg. — Bricht man ein Stück frischen Hammeltalgs aus einander und legt es in einen mäfsig warmen Raum, so überzieht sich die Bruchfläche bald mit einer öligen Schichte, indem das in grofser Menge vorhandene Elain ausfliefst. Macht man dieselbe Operation mit altem Talg, so behält er auf der Bruchfläche sein mattes Ansehen, weil sich nicht so viel Elain absondert. Dafs Talglichter bei längerem Liegen weifs werden, ist wohl eine nicht hierher gehörige Erscheinung; hierzu ist Luftzutritt nöthig, der den Farbstoff bleicht, ohne dafs aber die Consistenz des Fettes dabei fester oder spröder würde. Eine Erscheinung aber, die mit den oben

*) Chevreul, *Recherches chimiques sur les carps gras d'origine animale. Paris* 1823. *p.* 303 *seq.*

beschriebenen Veränderungen in naher Verbindung steht, verdient wohl hier noch angeführt zu werden. In einer Seiffabrik wurde der geschmolzene Talg in einen grofsen Kasten gegossen. Aus diesem war durch einen Zufall etwas unter denselben gelaufen und unter demselben bei unvollkommenem Luftzutritt liegen geblieben, bis nach etwa zehn Jahren der Kasten fortgenommen wurde, wo sich denn der Talg in einem sehr harten und spröden Zustande vorfand, so dafs es gepülvert werden konnte. Leider habe ich von diesem Fette Nichts mehr erhalten können, um es einer Untersuchung zu unterwerfen. In manchen Gegenden legt man zwischen die Brunnenröhren mit Talg getränkte Lappen, um ihre Zusammenfügung luftdicht zu machen. Die Lappen sind nach längerer Zeit hart, besonders an den Theilen, welche dem Einflufs des Wassers ausgesetzt waren. Den Schmelzpunkt eines solchen Fettes fand ich bei 50°, und doch war demselben noch ein flüssiges Fett beigemischt, das durch Zersetzung beim früheren Schmelzen aus dem Talg entstanden war.

In einem Talg, der nur ein oder wenige Jahre alt ist, würde es immer schwerer seyn, durch eine Elementaranalyse die Verwandlung in Stearin nachzuweisen, weil diese hier noch nicht weit fortgeschritten seyn kann, und die Zusammensetzung des Stearins nicht sehr von der des Talgs abweicht.

Die Veränderung eines Fettes in Stearin kann auf zwei Arten vor sich gehen, indem nämlich entweder das Elain verschwindet, und nur das Stearin zurückbleibt, oder indem sich das Elain in Stearin verwandelt. Es ist unwahrscheinlich, dafs das Elain so vollständig aussintern sollte, dafs reines Stearin zurückbleibt, da sich beide Stoffe mechanisch doch sehr schwer trennen lassen. Im Bergwerke könnte man diese Trennung der Umgebung poröser Substanzen zuschreiben, allerdings auch nicht mit grofser Wahrscheinlichkeit; diese Annahme fällt aber ganz fort, bei der Veränderung des Fettes in der Lichtfabrik, das auf einem festen Steinboden lag. Durch Verwesung, d. h. in

Gasform, kann das Elain auah nicht gut fortgegangen seyn; denn diese Verwesung müfste ohne Luftzutritt vor sich gegangen seyn; auch würde gewifs ein solcher Procefs das Stearin nicht unberührt gelassen, sondern das ganze Fett in der langen Zeit zerstört haben, wenn auch das Stearin schwerer angreifbar ist, als das Elain.

Die Verwandlung des Elains in Stearin aber ist um so wahrscheinlicher vorgegangen, als die hierzu, der chemischen Zusammensetzung nach, nothwendigen Bedingungen in der That in allen angeführten Fällen erfüllt sind. Hammeltalg enthält auf 100 Theile Kohlenstoff 14,81 Wasserstoff und 11,76 Sauerstoff; Stearin auf dieselbe Quantität Kohlenstoff 16,02 Wasserstoff, 15,14 Sauerstoff, so dafs die Veränderung in einer Aufnahme von 1,21 Wasserstoff und 3,38 Sauerstoff, den Elementen des Wassers, besteht, aber mit zu wenig Sauerstoff, als zur Wasserbildung nothwendig wäre. Diefs kann man wohl am besten so ansehen, dafs das Fett Wasser aufgenommen hat und dafür Kohlensäure fortgegangen ist. Zu diesem Procefs ist Wasser nothwendig, der Zutritt der Luft aber nicht, ja er ist sogar hindernd, weil bei gehörigem Luftzutritt der Procefs der Fäulnifs im Fette eintritt. In den oben angeführten Fällen ist immer Wasser zugegen; beide Gruben, in denen die beschriebenen Substanzen gefunden waren, haben lange unter Wasser gestanden, wie sie denn noch jetzt durch Tonnenwerke von Wasser freigehalten werden müssen. Herr von Oeynhausen, der das Fett aus der Friederichsgrube bei Tarnowitz erwähnt, glaubt auch, seine Verwandlung der Einwirkung des Wassers zuschreiben zu müssen.*)

*) C. von Oeynhausen, Versuch einer geognostischen Beschreibung von Oberschlesien. Essen 1822. S. 229 Anm. »Merkwürdig ist auch eine im alten Bau gefundene sehr leichte, weiche, an Gewicht und Ansehen dem Meerschaum völlig ähnliche Masse. Es ist Talg (Uuschlitt), welcher durch die Länge der Zeit, vielleicht durch die Einwirkung saurer Wässer, diese im äufseren auffallende Veränderung erlitten hat, aber an das Licht gehalten sogleich schmilzt und mit Flamme brennt.

Die Brunnenröhren befinden sich beständig in Berührung mit Wasser, und, wie oben angeführt, werden die Stellen der Talglappen, die vom Wasser am meisten berührt werden, am härtesten; im Keller der Lichtfabrik enthält die Atmosphäre immer viele Wasserdämpfe, und die Beobachtung. dafs altes Fett härter ist als frisches, ist besonders in den Fällen gemacht, wo es einer feuchten Atmosphäre bei geringem Luftwechsel ausgesetzt war, nicht aber in trocknen, luftigen Räumen. Die Luft hat in allen angeführten Fällen nur sehr unbedeutenden Zutritt. Nimmt man den oben erwähnten, chemischen Procefs als wirklich vorgegangen an, so erklärt sich durch das Entweichen der Kohlensäure auch das lockere, poröse Aussehen des Fettes, und sein niedriges specifisches Gewicht. Diefs fand sich nämlich bei dem Stearin von Kiffhau bei einer Temperatur von 9° in drei Bestimmungen = 0,720; 0,724; 0,727, also geringer als das des künstlich dargestellten Stearins, das wir jedoch immer in einem zusammengepreſsten oder geschmolzenen Zustand kennen, in welchem Zustand ich es = 0,982 fand.

Die Umwandlung von Talg in Stearin liefert einen Beleg für die Ansicht, welche Liebig in seiner letzten Arbeit über Fettbildung aufgestellt hat, dafs nämlich flüssige Fette in feste verwandelt werden können. Sie findet statt durch lange anhaltende Einwirkung von Wasser auf das Fett. Könnte man dieselbe Wirkung auf eine solche Weise produciren, dafs die Zeit keine Rolle dabei spielte, so wäre für die Technik ein grofser Vortheil erreicht, indem man nun entweder das erhaltene Stearin selbst verwenden oder aus der ganzen Quantität Stearinsäure darstellen könnte, jedenfalls aber nicht mehr nöthig hätte das Elain als eine lästige Beigabe zu betrachten, und schleht verwerthet zu verwenden.

(Poggend. Annal. Bd. LIX. S. III.)

Ueber einige Bestandtheile der Canella alba.

Die Herrn W. Meyer und v. Reiche haben auf meine Veranlassung Versuche über einige Bestandtheile der Canella alba (Costus dulois) angestellt, woraus folgende Resultate hervorgegangen sind:

1. *Mannit.* Dieser Bestandtheil ist zuerst von Petroz und Robinet in der Rinde nachgewiesen worden; sie liefsen es aber unentschieden, ob es wirklich Mannit sey. Die gegenwärtige Untersuchung hat ergeben, dafs er in nichts vom gewöhnlichen Mannit verschieden ist. Die Rinde enthält eine sehr grofse Menge davon, wohl an 8 Procent ihres Gewichts. Kocht man sie mit Wasser aus und verdunstet die Flüssigkeit, so bekommt man eine grofse Menge eines bitterlich und kratzend schmekkenden Extracts, aus dem kochender Alkohol den Mannit auszieht, der durch wiederholtes Umkrystallisiren leicht farblos zu erhalten ist. Die in Alkohol unlösliche Masse enthält, unter Anderem, Stärke und viel Salze, besonders ein Kalksalz.

2. *Aetherisches Oel.* 10 Pfund Rinde gaben bei der Destillation mit Wasser fast 12 Drachmen flüchtiges Oel. Es war leichter als Wasser und hatte einen starken, gewürzhaften Geruch. Bei einer anderen Bereitung, wobei eine viel kleinere Menge Rinde angewandt und das übergegangene Wasser wiederholt kohobirt wurde, zeigte es sich, dafs zuletzt ein Oel überging, das in Wasser untersank.

Die ganze Menge des erhaltenen rohen Oels wurde unter häufigem Umschütteln mehrere Tage lang mit einer concentrirten Kalilauge in Berührung gelassen, die Masse hierauf mit Wasser verdünnt und das Oel davon abdestillirt. Die gröfste Menge des übergehenden Oels schwamm auf Wasser, zuletzt aber kam ein Oel, welches darin untersank.

Von diesem schweren Oel wurde nur so wenig erhalten, dafs nur eine einzige Analyse davon gemacht werden konnte,

deren Resultat zudem nicht zuverlässig ist, da sie nicht tadellos ausgeführt wurde. Dieses Oel hatte einen eigenen Geruch, nicht vergleichbar mit dem eines anderen Oels. Es liefs sich durchaus nicht mit Kali verbinden.

0,131 Grm. Oel gaben 0,357 CO_2 und 0,125 aq. in 100 Theilen also:

Kohlenstoff	73,7
Wasserstoff	10,7
Sauerstoff	15,6.

Die Kalilauge, von der das Oel abdestillirt worden war, wurde von einer kleinen Menge eines noch darauf schwimmenden dunkelbraunen, halb verharzten Oels abfiltrirt, dann mit Schwefelsäure gesättigt, wobei sie milchig wurde, und hierauf der Destillation unterworfen. Dabei ging, wiewohl nur in kleiner Menge, ein in Wasser untersinkendes Oel über, welches sich schon durch seinen Geruch hinreichend als *Gewürznelkenöl* (Nelkensäure) charakterisirte. Es war leicht und vollständig löslich in Kali und wurde durch Säuren daraus wieder abgeschieden.

Das leichte Oel, welches die Hauptmenge des ganzen Oels ausmachte, war im Geruch sehr ähnlich dem Cajeputöl. Es wurde mit Wasser einer fractionirten Destillation unterworfen.

Die erste übergegangene Portion hatte 180° C. Siedepunkt. 0,234 Grm. gaben 0,238 aq. und 0,645 CO_2. In 100 also:

Kohlenstoff	75,25
Wasserstoff	11,28
Sauerstoff	13,46.

Ein anderer Theil dieses Oels wurde für sich in einem Oelbade von 166° Temperatur sehr langsam destillirt, bis ungefähr die Hälfte übergegangen war.

I. 0,215 Grm. von diesem abdestillirten Oel gaben 0,623 CO_2 und 0,224 aq.

II. 0,271 gaben 0,785 CO_2 und 0,286 aq. In 100 Th. also:

	I.		II.
Kohlenstoff . . .	79,12	—	79,09
Wasserstoff . . .	11,58	—	11,71
Sauerstoff	9,30	—	9,20.

Diejenige Oelportion, die bei der fractionirten Destillation mit Wasser zuletzt übergegangen und im Geruch ebenfalls dem Cajeputöl sehr ähnlich war, hatte 0,941 spec. Gewicht und den hohen Siedepunkt von 245°.

I. 0,286 Grm. gaben 0,844 CO_2 und 0,278 aq.
II. 0,236 » » 0,696 » » 0,232 »

Kohlenstoff . . .	80,56	—	80,52
Wasserstoff . . .	10,66	—	10,88
Sauerstoff	8,78	—	8,60.

Es ist zu bedauern, dafs die ganze Menge des rohen Oels, die zu Gebote stand, zu klein war, um weitere Versuche zu einer schärferen Trennung und genaueren Ermittelung der Zusammensetzung dieser verschiedenen Oele zu gestatten. Jedenfalls aber ersieht man aus diesen Versuchen, dafs das Oel aus der Canella alba wahrscheinlich aus 4 verschiedenen Oelen besteht, von denen das eine bestimmt mit Nelkenöl, und ein anderes wahrscheinlich mit dem Hauptbestandtheil des Cajeputöls identisch ist.

3. *Die Asche der Rinde.* Die lufttrockene Rinde hinterliefs beim Verbrennen fast 6 Procent ihres Gewichts an Asche. Diese enthielt nahe an 86 Procent ihres Gewichts kohlensauren Kalk und nicht ganz 2 Procent Kieselerde. Sie enthielt nur wenig kohlensaures Kali, im Ganzen aber über 4 pCt. Kali und 1,3 Natron, die übrigen Basen waren Talkerde, Eisenoxyd, Manganoxyd und Thonerde. Die Basen waren zum Theil mit Chlor, Schwefelsäure und Phosphorsäure verbunden. Es fanden sich darin 2,5 Procent phosphorsaures Manganoxydul. W.

Ueber das ätherische Oel von Pinus Abies.

In einem Tannenwald riecht es nicht nach Terpentinöl; es ist ein angenehmerer, aromatischer Geruch, den man besonders in jungen Tannen bemerkt. Die Verwandlung des gewöhnlichen Terpentinöls in Pinusharz ist noch nicht künstlich bewirkt worden, obgleich sie an den Bäumen in dem ausfliefsenden Terpentin vor sich zu gehen scheint und die Zusammensetzung des Oels und Harzes in einer solchen Relation stehen, dafs aus acht Atomen Terpentinöl, durch Aufnahme von sechs Atomen Sauerstoff und Austreten von zwei Atomen Wasser, Pinusharz gebildet werden kann. Terpentinöl, mit schmelzendem Kalihydrat in Berührung gebracht, verwandelt sich nicht in Sylvin- oder Pininsäure. Vielleicht ist es nicht das gewöhnliche Terpentinöl, was der Baum erzeugt, sondern ein anderes isomerisches Oel von anderen Eigenschaften, das sich aber nach und nach von selbst oder in Folge der Gewinnungsweise in Terpentinöl umsetzt. Vielleicht auch sind in den verschiedenen Theilen des Baumes ungleiche Oele enthalten, in der Wurzel ein anderes als in den Zweigen. Herr Gottschalk, in Zellerfeld am Harz, war so gefällig, eine Blase voll frischer, von den Nadeln befreiter, harzfreier, junger Tannenzweige (von Pinus Abies) mit Wasser der Destillation unterwerfen zu lassen. Es wurde ein dünnes, farbloses Oel erhalten, im Geruch durchaus verschieden von Terpentinöl. Sein Geruch erinnerte sogleich an den der frischen Tannen-Zweige und -Nadeln, zugleich aber auch entfernt an den des fetten Lorbeeröls. Sein Siedepunkt war = 167°. An der Luft trocknete es ziemlich schnell zu einem klaren Harzfirnifs ein. Durch Destillation mit mäfsig starker Kalilauge veränderte es seinen Geruch nicht. Wurde es aber mit krystallisirtem schmelzendem Kalihydrat destillirt, so nahm es so vollkommen den Geruch des Terpentinöls an, dafs an seiner Umwandlung in dieses nicht zu zweifeln ist. Das Kali enthielt dann eine kleine Menge Harz.

Das aus den Tannenzweigen erhaltene rohe, aber entwässerte Oel, gab bei der Analyse:

Kohlenstoff	—	87,07
Wasserstoff	—	11,89
Sauerstoff	—	1,04.

Eine Portion, die für sich langsam von diesem Oel abdestillirt worden war, gab:

Kohlenstoff	—	87,40
Wasserstoff	—	11,77
Sauerstoff	—	0,83.

Offenbar also ist das rohe Oel ein Gemenge von einem sauerstofffreien Oel mit einer kleinen Menge eines sauerstoffhaltigen. Diefs zeigte sich auch durch sein Verhalten zu Kalium. Das Metall entwickelte in dem entwässerten kalten Oel nur wenige Minuten lang und nur schwach Wasserstoffgas, unter Bildung einer kleinen Menge einer hellbraunen gelatinösen Masse, wodurch sich das Oel bräunlichgelb färbte. Das Kalium blieb dann ferner unverändert und erhielt sich vollkommen blank, nur schwamm es zuletzt in dem Oel, während es anfangs darin untersank. Das Oel hatte nun einen ganz andern, viel angenehmeren Geruch angenommen, der sich besonders zeigte, nachdem das Oel für sich und ohne die Kaliumstücke destillirt worden war. Es besafs einen zwischen dem Citronenöl und Apfelsinenöl stehenden Geruch, er erinnerte wenigstens an beide. Es war sehr dünnflüssig, stark lichtbrechend und hatte ebenfalls = 167° Siedepunkt. Sein specifisches Gewicht bei 20° C. war = 0,856. Es absorbirte unter Erhitzung salzsaures Gas in Menge, ohne aber, selbst nicht bei 0°, eine starre Verbindung damit zu bilden. Die Analyse dieses wohlriechenden Oels zeigte, dafs es dieselbe procentische Zusammensetzung wie Terpentinöl hat. Die Analyse gab:

Kohlenstoff	—	88,38
Wasserstoff	—	11,78
		100,16.

W.

Einfacher Aspirator;

von Dr. *Mohr*.

(Hierzu die Tafel.)

In letzter Zeit sind mehrere sehr sinnreich und künstlich construirte Apparate zum Ansaugen von Luft, welche Operation beim völligen Austrocknen von Substanzen häufig vorkommt, angegeben worden. Die von Bolley und Abendroth angegebenen Modificationen gründen sich ursprünglich auf den von Brunner in Bern erfundenen Reversionsasspirator. Obgleich diese Apparate sehr gut ihren Zweck erfüllen, so sind sie doch theuer und schwierig darzustellen und dadurch einer grofsen Verbreitung nicht leicht fähig. Gleich nach der Publication des Brunner'schen Aspirators hatte ich eine der Bolley'schen Modification ähnliche Construction gezeichnet, dieselbe aber aus den angegebenen Gründen nicht ausgeführt, noch mitgetheilt. Da jedoch das Bedürfnifs eines solchen Instrumentes immer mehr hervortrat, so habe ich nun den zu beschreibenden Apparat construirt, an dem eigentlich gar kein Hahn ist, denn der daran angebrachte dient nur zum Reguliren der Stärke der Aspiration, und kann auch ganz weggelassen werden. Die ganze Operation den zur Ruhe gekommenen Apparat wieder ins Spiel zu setzen, besteht darin, dafs ein Gewicht von 4 bis 5 Pfund auf 1 Fufs Höhe gehoben wird. Während bei den oben genannten Aspirationen das Wasser gehoben wird, um durch sein Sinken das Ansaugen zu bewerkstelligen, bleibt hier das Wasser in Ruhe und das Gefäfs steigt durch ein Gegengewicht gezogen in die Höhe.

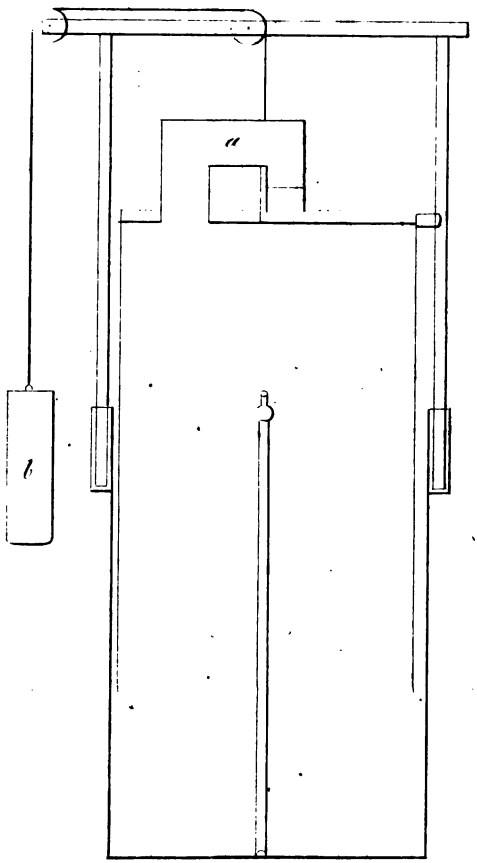
Das Princip ist folgendes: Ein Gasbehälter wird durch ein Gewicht in die Höhe gezogen. Die Luft, welche in ihn eingesogen wird, passirt durch den dem Luftstrome auszusetzenden Körper. Damit nun diese Luft mit Leichtigkeit wieder entleert werde, dagegen aber nicht rückwärts durch die zu trocknende Substanz ausgeblasen werden könne, sind zwei Wasserventile angebracht.

Auf dem Gasbehälter (in Fig. 1) befindet sich eine etwa $^3/_4$ Zoll hohe Schichte Wasser, in welche das herabgehende, offene Ende einer zwei Zoll weiten Blechröhre frei eintaucht. Die von innen auszublasende Luft entweicht durch das Wasser, indem sie hier nur den schwachen Druck der geringen Eintauchung zu überwinden hat, wenn man das Gewicht b in die Höhe hebt. Das eigene Gewicht des Gasbehälters treibt alsdann die Luft durch das Wasserventil aus. Läfst man dagegen das

Gewicht h wieder wirken, so wird, da es schwerer ist als der Gasbehälter, in diesem eine Verdünnung der Luft statt finden, und das Wasser in den herabragenden Schenkel des Wasserventils a nach Mafsgabe der Gröfse des Gewichtes aufsteigen, und da die Wasserfläche auf dem Gasbehälter bedeutend ist im Verhältnifs zu der Röhre von a, so wird dadurch immer noch die untere Oeffnung des Wasserventils eingetaucht bleiben. Ganz nach demselben Princip dringt die atmosphärische Luft durch das zweite Wasserventil c (in Fig. 2,) welches gleichsam eine kleine Woulf'sche Flasche ist, in den Gasbehälter ein, und findet dagegen rückwärts in der eingetauchten Röhre von c einen Widerstand, welcher mit dem inneren Luftdrucke zunimmt, so dafs dadurch nichts in den Trockenapparat zurücksteigen kann. Diese beiden sehr einfachen und unter jeder Bedingung hermetisch dicht schliefsenden Wasserventile bedingen das Spiel des Apparates, wobei die Dimensionen der Art sind, dafs die Eintauchung der Röhre in a kleiner ist, als die Höhe der eingetauchten Röhre in c, und umgekehrt wenn der eingetauchte Theil in c kleiner ist, als der hervorragende in a. Der Hahn bei d dient dazu, den Luftstrom zu reguliren oder ganz zu unterbrechen. Ist der Hahn d geschlossen, so bleibt der Apparat Tage lang auf derselben Höhe stehen und ist beim Oeffnen des Hahnes immer bereit, von neuem anzusaugen. Einen solchen Schlufs geben nur Wasserventile, wefshalb ich diese vorgezogen habe, obgleich man einsieht, dafs sich eben so gut Blasen-, Glas- oder Metallventile anbringen lassen. Sollte Wasser in die Saugröhre gelangt seyn, so wird es durch den Pfropfen bei c wieder entfernt. Es versteht sich von selbst, dafs der Trockenapparat bei c angebunden werde. Das Wasserventil c verbindet noch einen sehr guten Zweck mit seiner Unentbehrlichkeit. Wenn man befürchtet oder vermuthet, dafs Substanzen während des Trocknens Verluste erleiden, so kann man die Natur der sperrenden Flüssigkeit als Reagens, ja sogar zur quantitativen Bestimmung benutzen. Wenn ein Körper Kohlensäure oder Salzsäure abgeben könnte, so würde man ihn durch Kalkwasser oder Silbersolution gehen lassen; Ammoniak würde man durch Salzsäure festhalten. Spuren entweichender Säuren würden durch Lackmustinctur verrathen werden.

Ausgegeben am 28ten August 1843.

Fig. 1.



ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE

XLVII. Bandes drittes Heft.

Ueber die Buttersäure;

von *Pelouze* und *Gélis*.

(Comp. rend. T. XVI. p. 1262.)

Die Buttersäure wurde im Jahr 1814 unter den Verseifungsproducten der Butter von Chevreul entdeckt; in seinem Werke über die fetten Körper thierischen Ursprungs hat er eine sehr sorgfältige Beschreibung dieser Säure gegeben. Seit jener Zeit ist sie nicht mehr zum Gegenstande einer irgend ausführlicheren Arbeit gemacht worden, was ohne Zweifel der Weitläufigkeit und Schwierigkeit ihrer Darstellung zugeschrieben werden mufs; in der That ist die Buttersäure auch heute noch eine von den Substanzen, welchen man nur höchst selten in den chemischen Laboratorien begegnet.

Simon hat einige Eigenschaften des schon von Chevreul bemerkten Buttersäure-Aethers bekannt gemacht, indessen scheint er ihn nicht vollkommen rein erhalten zu haben.

Bromeis*) hat in dem Laboratorium zu Giefsen die Analyse des buttersauren Baryts wiederholt, und zwar mit einigen schönen Krystallen dieses Salzes, welche von Chevreul selbst dargestellt und an Liebig gesandt worden waren.

Andrerseits hat Noellner unter dem Namen Pseudoessigsäure eine eigenthümliche Säure beschrieben, welche sich bei

*) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. XLII. p. 67.

der freiwilligen Gährung des weinsauren Kalkes bildet. Bei der Untersuchung einer Probe des pseudoessigsauren Bleioxyds, welche Noellner an Berzelius übersandt hatte, wurde die neue Säure von letzterem für ein Gemenge von Essigsäure und Buttersäure erkannt.

Bei einer Wiederholung der Versuche von Fremy über die merkwürdige Veränderung, welche der Zucker bei Gegenwart thierischer Häute erleidet, sowie der Versuche von Boutron und Fremy über die Milchgährung, haben wir einige interessante Thatsachen beobachtet. Wenn auch in der That bisweilen der Milchzucker durch die Mitwirkung des Caseïns auf eine einfache und vollständige Weise in Milchsäure übergeführt wird, so beobachtet man nichts desto weniger noch viel öfter, und ohne dafs es nöthig wäre, die von jenen geschickten Chemikern angegebenen Bedingungen zu verändern, die verwickeltesten Zersetzungserscheinungen.

Alle Körper, welche Milchsäure liefern können, haben entweder dieselbe Zusammensetzung wie diese Säure, oder sie unterscheiden sich von derselben nur durch einen gröfseren oder geringeren Wassergehalt; die Milchgährung besteht daher in einer einfachen Molecularveränderung mit oder ohne Wasser-Fixirung, welche sich aber stets ohne Gasentwicklung vollendet; nichts desto weniger beobachteten wir in vielen Fällen ein Aufbrausen, wie bei der Weingährung und, was bemerkenswerth ist, stets fanden wir freies Wasserstoffgas unter den gasförmigen Producten.

Diese Thatsache erinnert uns an eine Beobachtung von Desfosses, der bis jetzt eine Erklärung mangelte. Dieser Chemiker hatte eine schwache Wasserstoffentwicklung bei ähnlichen Gährungsprocessen dargethan; bei unsern Versuchen erhielten wis bisweilen so grofse Mengen dieses Gases, dafs wir nicht umhin konnten, die Ursache davon aufzusuchen; wir waren so glücklich eine neue Gährungsweise zu erkennen, in Folge deren an

die Stelle des verschwindenden Zuckers ein Produkt des thierischen Organismus tritt, eine der in der Butter enthaltenen Säuren, mit einem Worte die Buttersäure selbst.

Diese Beobachtung wird nothwendig eine wichtige Rolle spielen in der gegenwärtigen Streitfrage über die Fettbildung im Thierkörper. Ohne vorläufig über die Mittel entscheiden zu wollen, die die Natur bei den mannigfaltigen Veränderungen anwendet, welche die Nahrungsmittel erleiden, fühlen wir uns nichts desto weniger gedrungen, darauf aufmerksam zu machen, dafs die Umwandlung des Zuckers in Buttersäure ohne Mitwirkung irgend beträchtlicher Temperaturerhöhung erfolgt, ohne Anwendung von irgend energischen Reagentien, welche fähig wären, das vitale Gleichgewicht des thierischen Haushaltes zu stören, sondern dafs sie im Gegentheil unter sehr einfachen Bedingungen und durch Materien eingeleitet wird, welche uns die lebendige Natur selbst liefert.

Wenn diese Erörterungen für die Buttersäure einen Schein von Begründung haben, so begreift man, dafs ein Gleiches auch für die gewöhnlichen fetten Säuren gelten mag und dafs die Stärke eine ähnliche Rolle spielen kann, wie der Zucker, welchem sie in so vielen Beziehungen nahe steht.

Nach vielen Versuchen über das beste Verfahren, die gröfstmögliche Menge von Buttersäure aus dem Zucker zu erhalten, sind wir bei der folgenden Methode stehen geblieben:

Man setzt zu einer Zuckerlösung, deren Gehalt zehn Graden der Zuckerwage entspricht, eine kleine Menge Casein und eine hinreichende Menge von Kreide, um alle Buttersäure, welche sich später bilden wird, zu sättigen; dieses Gemenge wird bei einer constanten Temperatur von 25—30° stehen gelassen; es erleidet schnell eine Reihe wesentlicher Veränderungen. Die anfänglich schleimige Gährung nimmt bald den Charakter der Milchgährung an und geht allmählich in Buttergährung über. Diese Zersetzungen treten bisweilen gleichzeitig auf, bisweilen folgen sie aufeinander,

ohne dafs es möglich wäre, ihren Gang zu regeln. Die Entwicklung der Gase nimmt fortwährend zu, und wenn man sie der Analyse unterwirft, so tritt ein Zeitpunkt ein, wo der freie Wasserstoff bis auf ein Drittel der Kohlensäure gestiegen ist. In dieser Epoche ist die Buttergährung in vollem Gange; wenn endlich nach Verlauf einiger Wochen alle Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, so ist die Operation vollendet und die Flüssigkeit enthält so zu sagen nichts Anderes, als buttersauren Kalk.

Da wir zu bemerken glaubten, dafs die Umwandlung des Zuckers in Buttersäure um so leichter erfolge, mit je gröfseren Mengen wir arbeiteten, so haben wir eine sehr grofse Quantität Zucker der Gährung unterworfen, sodafs es uns möglich war, uns 20 bis 25 Kilogramme buttersauren Kalkes zu verschaffen.

Die Darstellung der reinen Buttersäure aus buttersaurem Kalk ist leicht; man verfährt auf folgende Weise:

1 Kilogramm buttersauren Kalkes wird in 3 bis 4 Kilog. Wasser gelöst, dem man 3 bis 400 Grammen Chlorwasserstoffsäure zusetzt, wie sie im Handel vorkommt. Man erhält dieses Gemenge in einem Destillirapparat im Sieden, bis etwa 1 Kilog. Flüssigkeit übergegangen ist. Diese Flüssigkeit ist ein Gemisch von Wasser, Buttersäure, so wie kleiner Mengen von Salz- und Essigsäure. Man bringt sie mit Chlorcalcium in Berührung, welches die Bildung zweier Flüssigkeitsschichten von verschiedner Dichtigkeit veranlafst. Die obere Flüssigkeit ist Buttersäure; die dichtere enthält die anderen Materien. Man nimmt die leichtere ab und unterwirft sie in einer tabulirten Retorte, welche mit einem Thermometer versehen ist, der Destillation. Die zuerst übergegangenen Antheile sind mehr oder weniger wasserhaltig; der Siedepunkt, im Anfang ziemlich niedrig, steigt rasch auf 164°, bei welcher Temperatur er beinah völlig stationair wird. Man sieht hieraus, dafs die Säure, welche nunmehr übergeht, concentrirt ist. Man fängt sie besonders auf, indem man die Destillation soweit fortsetzt, bis die Retorte nur

noch eine kleine Menge mit färbenden Materien gemischter Säure, Chlorcalcium und buttersauren Kalkes enthält.

Die Säure wird, nachdem man sie eine Zeitlang im Sieden erhalten hat, um Spuren von Salzsäure zu entfernen, von neuem destillirt. Sie ist alsdann vollkommen rein. Die zuerst übergegangenen Mengen sind nicht verloren, sie dienen zur Darstellung der buttersauren Salze; wenn man sie mit Chlorcalcium mischt, so kann man auch eine neue Quantität concentrirter Buttersäure daraus gewinnen.

Zusammensetzung der Buttersäure.

Chevreul hat die Buttersäure nicht im freien Zustande, sondern nur in ihrer Verbindung mit Metalloxyden analysirt; aus seinen Versuchen hat er für die wirkliche Säure, so wie sie in den wasserfreien Salzen z. B. in dem Bleisalze existirt, die Formel $C_8\ H_{11}\ O_3$ entwickelt.

Berzelius hat statt der vorhergehenden die Formel $C_8\ H_{10}\ O_3$ vorgeschlagen, um die ungleiche Anzahl von Wasserstoffatomen zu entfernen.

Bromeis*) erhielt ein abweichendes Resultat, in Folge dessen er die Formel $C_8\ H_{12}\ O_3$ annahm.

Wir glauben behaupten zu können, dafs keine der drei Formeln richtig ist und dafs man sie ersetzen mufs durch die Atomzahlen $C_8\ H_{14}\ O_3$, H_2O, welche das Hydrat der Buttersäure repräsentiren. Die Analysen, welche zur Aufstellung dieser Formel dienten, sind mit der gröfsten Sorgfalt ausgeführt und durch die verschiedensten Mittel controllirt worden. Sie sind im Einklang mit der Constitution des buttersauren Silberoxyds, des Buttersäure-Aethers und des buttersauren Methyloxyds**).

---

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLII. p. 67.

**) Die freie Buttersäure ist mit dem Essigäther und dem Aldehyd isomer. Vergebens haben wir uns bemüht, sie aus ersterer Substanz zu erzeugen.

Wir beeilen uns hinzuzufügen, dafs Chevreul das Verhältnifs 1:3 zwischen dem Sauerstoffgehalt der Base und der Buttersäure in der Reihe der neutralen, buttersauren Salze ausser Zweifel gestellt, und dafs er gleichfalls die Existenz von 8 Atomen Kohlenstoff in jedem Säureatom wahrscheinlich gemacht hatte.

Die Zusammensetzung der Zuckersäure, das Mengenverhältnifs, in welchem sie auftritt, welches in mehreren Versuchen über ein Drittheil des angewendeten Zuckers betrug, die Entwickelung von freiem Wasserstoffgase und von Kohlensäure (abgesehen von derjenigen Menge, welche die Kreide abgiebt) lassen vermuthen, dafs sich der Zucker unter der verlängerten Einwirkung des Fermentes auf folgende Weise zersetzt:

$$\overbrace{C_{12}\,H_{28}\,O_{14}}^{\text{Traubenzucker.}} = \overbrace{C_8\,H_{14}\,O_3,\,H_2O}^{\text{Buttersäure.}} + {}_4CO_2 + {}_8H + {}_2(H_2O).$$

Es ist klar, dafs diese Gleichung nur das Endresultat versinnlicht, denn, wie bereits bemerkt worden ist, gehen mehrere Umsetzungen der Bildung von Buttersäure voraus.

Die Eigenschaften der freien Buttersäure sind mit der gröfsten Genauigkeit und ausserordentlicher Sorgfalt von Chevreul beschrieben worden, so dafs es uns nicht schwer wurde, uns von der Identität der beiden Säuren zu überzeugen, welche einerseits durch die Verseifung der Butter, andrerseits durch die Gährung des Zuckers erhalten werden. Um jedoch jeden Zweifel in dieser Beziehung aus unserm Geiste zu verbannen, haben wir unsre Säure mit einer gewissen Menge Buttersäure verglichen, die wir zu dem Ende aus Butter dargestellt hatten. Es war uns nicht möglich, auch nur die entfernteste Verschiedenheit zwischen den auf die eine und auf die andere Weise dargestellten Säuren wahrzunehmen.

Die Buttersäure ist eine vollkommen farblose Flüssigkeit, durchsichtig, in hohem Grade beweglich, sie besitzt einen Geruch, welcher gleichzeitig an Essigsäure und kräftige Butter

erinnert. Sie ist in allen Verhältnissen, im Wasser, im Alkohol und Holzgeist löslich. Bei gewöhnlicher Temperatur siedet sie bei 164° und destillirt ohne bemerkliche Veränderung. Ihr Dampf ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme.

Anhaltende Kälte von — 20° vermag die Buttersäure nicht in den festen Zustand überzuführen; ihr Geschmack ist stark sauer und brennend. Sie greift die Haut an und zerstört sie, wie die stärksten Säuren.

Ihre Dichtigkeit ist 0,963 bei + 15°.

Schwefelsäure verändert die Buttersäure nicht bei gewöhnlicher Temperatur, erst unter dem Einflufs höherer Temperaturen bemerkt man Zeichen der Zersetzung, immer aber noch destillirt die gröfsere Menge Buttersäure über.

Das Chlor verändert die Buttersäure sehr rasch. Bringt man einige Tropfen dieser Flüssigkeit in einen mit trocknem Chlor gefüllten Ballon, so bemerkt man alsbald eine reichliche Bildung von Salzsäure und die Wände des Ballons bedecken sich mit einer Menge gelblich gefärbter, mit einer zähen Flüssigkeit benetzter Krystalle. Diese Krystalle sind Oxalsäure, die Flüssigkeit eine eigenthümliche, chlorhaltige Säure. Sie ist beinah unlöslich in Wasser, löslich in jedem Verhältnifs im Alkohol. Kali, Natron und Ammoniak verbinden sich mit derselben zu in Wasser sehr leicht löslichen Salzen. Diese chlorhaltige Säure wird der Gegenstand einer weiteren Untersuchung sein *).

Das Jod löst sich beim Erwärmen in der Buttersäure auf und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Die Wechselwirkung zwischen diesen beiden Körpern ist sehr langsam und

*) Die Buttersäure absorbirt Chlor mit aufserordentlicher Leichtigkeit. Diese Absorption ist so heftig, dafs ein Gefäfs mit Buttersäure bei unbedeckter Sonne lange Zeit hindurch keine Spur von Chlor entweichen läfst, und zwar selbst beim schnellsten Gasstrom, den man durchleitet.

schwierig. Man bemerkt indessen die Bildung einer kleinen Menge jodwasserstoffsauren Gases.

Wir haben nur wenig zu den Beobachtungen Chevreuls über die Verbindungen der Buttersäure mit Basen hinzuzufügen. Wenn uns noch irgend ein Zweifel über die Identität der Buttersäure aus Butter und aus Zucker geblieben wäre, dieser Zweifel hätte verschwinden müssen durch die vollkommene Uebereinstimmung unserer Resultate mit denen Chevreuls.

Der buttersaure Kalk ist in sehr beträchtlicher Menge in kaltem Wasser löslich; diese Löslichkeit vermindert sich in dem Maſse, als die Temperatur der Auflösung steigt; beim Sieden scheidet sich beinah die ganze Menge des Salzes in durchsichtigen Prismen aus. Diese Eigenschaft wurde von Chevreul angegeben; wir bestätigten seine Beobachtung sowohl mit buttersaurem Kalke, wie ihn die Buttergährung liefert, als auch mit dem reinen Salze.

Der buttersaure Kalk verliert sehr leicht sein Krystallwasser und eignet sich vortrefflich zur Bestimmung der Sättigungscapacität der Buttersäure.

Der trocknen Destillation unterworfen, liefert er unter anderen Producten ein flüchtiges wohlriechendes Oel, welches den Geruch des ätherischen Oeles der Labiaten besitzt. Die Bildung dieses Oeles wurde schon von Chevreul angegeben.

Der buttersaure Baryt krystallisirt mit Leichtigkeit in langen, abgeplatteten Prismen, welche vollkommen durchsichtig sind und 4 Atome Krystallwasser enthalten. Bei einer etwas niedrigeren Temperatur als 100° schmilzt es zu einem durchsichtigen Glase, ohne an Gewicht zu verlieren. An der Oberfläche des Wassers bringt er dieselben Bewegungen hervor, wie der Camphor und zwar in zum wenigsten gleicher Stärke. Auch diese Eigenschaft ist schon von Chevreul angedeutet worden. — Das buttersaure Kali ist zerfliefslich, allein viel weniger als das essigsaure Salz derselben Basis. Es schlägt in den Auflösungen von

Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalzen weifse, glänzende Blättchen nieder, welche in hohem Grade den Fällungen gleichen, die essigsaures Kali in denselben Salzen hervorbringt.

Das buttersaure Silberoxyd kann mit Leichtigkeit gewaschen und getrocknet werden. Dieses Salz eignet sich vor allen zur Analyse. Der Silberrückstand, welchen es bei dem Verbrennen hinterläfst, ist überall, wo er mit der Luft in Berührung ist, vollkommen weifs und rein; allein um ein genaues Resultat zu erhalten, mufs man das Metall in Salpetersäure lösen, abdampfen und von neuem sorgfältigst glühen, denn eine kleine Menge Kohle, welche unter der Silberschichte verborgen bleibt, entgeht stets der Verbrennung.

Das buttersaure Bleioxyd, welches man durch Eingiefsen von Buttersäure in eine Bleizuckerlösung erhält, schlägt sich in Form einer farblosen, sehr dichten Flüssigkeit nieder. Es hält sich in dieser Form lange Zeit, man kann es mit Leichtigkeit durch Decantiren waschen. Bei 130° getrocknet, enthält es ein Aequivalent Säure und ein Aequivalent Bleioxyd.

Das buttersaure Kupferoxyd ist sehr leicht löslich in Wasser; man kann es direct oder durch doppelte Zersetzung erhalten, indem man eine Kupferlösung in eine Auflösung von buttersauren Kali giest. Es bildet sich ein bläulich-grüner Niederschlag, welchen man aus kochendem Wasser krystallisirt erhalten kann. Die Formel dieses Salzes ist:

$$CuO,\ C_8\ H_{14}\ O_3,\ _2(H_2O).$$

In der Wärme verliert es ein Atom Wasser, das andere Atom wird erst bei der Zersetzung des Salzes ausgetrieben.

Die buttersaure Magnesia ist sehr löslich in Wasser: sie krystallisirt in schönen, weifsen Lamellen, welche das glimmerartige Ansehen der Borsäure besitzen, und 5 Atome Wasser enthalten, die in der Wärme mit grofser Leichtigkeit entweichen.

Das buttersaure Ammoniak ist zerfliefslich, wie das Kalisalz.

Die Erscheinungen, welche die Buttersäure mit dem Alkohol, dem Holzgeiste und dem Glyceryloxyd darbietet, sind sehr sonderbar.

Buttersäure-Aether.

Alkohol wird von Buttersäure nur langsam und schwierig aetherificirt; sobald man aber dem Gemenge dieser beiden Substanzen eine gewisse Menge Schwefelsäure zusetzt, so erfolgt die Bildung des Buttersäure-Aethers, man möchte sagen, augenblicklich. Bringt man z. B. 100 Grammen Buttersäure mit 100 Grammen Alkohol und 50 Gr. concentrirter Schwefelsäure in Berührung, so wird die Mischung heifs und theilt sich sogleich in zwei Schichten von verschiedner Dichtigkeit. Die leichtere ist der Buttersäure-Aether, dessen Gewicht ungefähr dem der angewendeten Buttersäure gleich kommt.

Eine noch sonderbarere Thatsache indessen ist diese, dafs die Gegenwart einer selbst ganz beträchtlichen Wassermenge die Aetherbildung in keinerlei Weise hindert. In dem angeführten Beispiel konnte eine, das Gewicht der Schwefelsäure übersteigende Wassermenge zugesetzt werden, ohne dafs sich hierdurch die in der That ganz aussergewöhnliche Bereitwilligkeit dieser Säure zur Aetherificirung des Alkohols verminderte. Man wird auch nicht einen einzigen Fall einer so schnellen und leichten Bildung irgend eines zusammengesetzten Aethers anführen können.

Man begreift die ganze Wichtigkeit der vorerwähnten Thatsachen in der Streitfrage über die Erscheinungen der Aetherbildung und die Stütze, welche sie den geistreichen Ansichten Mitscherlichs über eine der delicatesten Theorien der organischen Chemie verleiht.

Der auf dem beschriebenen Wege erhaltene Buttersäure-Aether braucht nur noch mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt zu werden.

Seine Haupteigenschaften sind folgende: er ist flüssig, farblos, in hohem Grad beweglich und entzündlich, angenehmen Geruchs, der etwa an Ananas erinnert. Er ist nur wenig löslich in Wasser, in jedem Verhältnifs in Alkohol und Holzgeist. Er siedet bei 110°. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist 4,04. Vier Volumina dieses Dampfes repräsentiren ein Aethermolecül.

Die Alkalien zersetzen ihn selbst beim Sieden nur langsam, er zerlegt sich alsdann auf die den zusammengesetzten Aethern eigenthümliche Weise. Der Buttersäure-Aether ist zusammengesetzt nach der Formel: $C_8 H_{14} O_3$, $C_4 H_{10} O$.

Buttersaures Methyloxyd.

Es wird mit derselben Leichtigkeit erhalten, wie der Buttersäure-Aether und durch einen ähnlichen Procefs gereinigt. In einer Mischung von Buttersäure, Holzgeist und Schwefelsäure erfolgt auf der Stelle Bildung und Abscheidung einer beträchtlichen Menge buttersauren Methyloxyds.

Die Formel dieser Verbindung ist $C_8 H_{14} O_3$, $C_2 H_6 O$. Sie ist flüssig, farblos, entzündlich, eigenthümlichen Geruchs, der einige Analogie mit dem des Methyloxydhydrates hat. Sie ist kaum löslich in Wasser, in allen Verhältnissen aber mischbar mit Alkohol und Holzgeist. Sie siedet bei 102°; die Dichtigkeit ihres Dampfes ist 3,52, in einem Atom buttersauren Methyloxyds sind 4 Dampf-Volumina enthalten.

Die wirklich ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher die Buttersäure unter Mitwirkung der Schwefel- oder Salzsäure den Alkohol und den Holzgeist aetherificirt, veranlafsten uns, ihr Verhalten gegen einige andere Körper zu studiren, welche man in der Regel als Glieder der *Alkoholreihe* betrachtet. Hierher gehören Kartoffelfuselöl, Aethal und Glycerin. Das Studium dieser Reactionen wird Gegenstand einer zweiten Abhandlung seyn, die wir zu veröffentlichen gedenken. Wir begnügen uns heute,

einige Beobachtungen über das Verhalten der Buttersäure gegen Glycerin mitzutheilen.

Wenn man eine Mischung dieser beiden Substanzen mit concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt und nachher mit einer grofsen Menge Wasser verdünnt, so sieht man, wie sich von der Flüssigkeit ein gelblich gefärbtes Oel trennt, welches man mit vielem Wasser waschen kann, denn es ist entweder gar nicht, oder nur sehr wenig darin löslich.

Diese fette Materie ist in allen Verhältnissen in Aether und concentrirtem Alkohol löslich; Wasser scheidet sie aus dieser Lösung mit der gröfsten Leichtigkeit.

Mit Kali verseift liefert sie Buttersäure und Glycerin. Ihre Bildung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man einen Strom Chlorwasserstoffsäure durch ein Gemisch von Buttersäure und Glycerin streichen läfst. Wasser scheidet alsbald eine beträchtliche Quantität der neuen fetten Materie aus dem Gemenge ab.

Die Bildung dieses Körpers, seine Umwandlung in Buttersäure und Glycerin durch die Alkalien, so wie einige andere Umstände veranlassen uns, ihn für dieselbe fette Materie zu halten, welche Chevreul in der Butter entdeckt und *Butyrin* genannt hat. Nichtsdestoweniger sprechen wir diese Ansicht nur mit Zurückhaltung aus, denn einerseits ist das Butyrin bis jetzt nicht im Zustande der Reinheit erhalten worden, seine elementare Zusammensetzung ist unbekannt, und wenn andererseits auch die Zusammensetzung des Glycerins im Hydratzustande oder im Glycerylschwefelsauren Kalke sicher gekannt sind, so dürfte doch die Wassermenge noch nicht fest bestimmt sein, welche es bei der Vereinigung mit Säuren zu neutralen Fetten verliert, was wohl vorzüglich dem stets sehr hohen Atomgewicht der neutralen fetten Körper zugeschrieben werden mufs.

Ein vergleichendes Studium des aus der Butter dargestellten Butyrins und der in Frage stehenden Materie ist allein im Stande,

die interessante Frage über die Identität oder Verschiedenheit der beiden Substanzen zu entscheiden.

Chemische Untersuchung einiger bernsteinsauren Salze, und über die Constitution der Bernsteinsäure;

von *O. Doepping.*

Ueber die Constitution der Bernsteinsäure herrschte bis jetzt ein gewisser Grad von Unsicherheit, da es unentschieden geblieben war, ob diese Säure zu den einbasischen oder mehrbasischen gerechnet werden müsse. Auf Veranlassung des Herrn Professor Liebig habe ich es versucht, in dem Folgenden, durch die Untersuchung einer Reihe von bernsteinsauren Salzen, diesen Gegenstand zur Entscheidung zu bringen.

Aus den frühern Untersuchungen der bernsteinsauren Salze, zu deren Kenntnifs vereinzelte Beiträge von Wenzel, Richter, Bucholz, John, Klaproth, Eckeberg, Gehlen, Moser, Trommsdorf, Berzelius und mehreren andern Chemikern geliefert worden sind, geht hervor, dafs diese Säure zu den einbasischen, d. h. zu denen gerechnet werden müsse, deren Hydratwasser einfach durch ein Aequivalent Basis, welches ein Aequivalent Sauerstoff enthält, ersetzt wird. Durch die von Fehling gemachte Beobachtung jedoch, dafs das basische Bleisalz, welches auf zwei Aequivalente wasserfreier Bernsteinsäure drei Aequivalente Bleioxyd enthält und durch die Formel $(PbO)_3 \overline{S_2}$ ausgedrückt wird, bei einer Temperatur von 220° ein Aequivalent Wasser verliere, schien es wahrscheinlich, dafs die Bernsteinsäure bei einer genauern Untersuchung der Klasse der mehrbasischen Säuren zugezählt werden müsse.

Da die von Fehling gemachte Beobachtung allein nicht genügt, die Constitution einer Säure in jener Beziehung festzustellen, da es insbesondere die Fähigkeit der Säuren ist, Doppelsalze mit verschiedenen Basen *), und saure mit den alkalischen Erden und Silberoxyd zu bilden, welche das Hauptmoment jener Klassification ausmachen, so habe ich die Eigenschaften der Bernsteinsäure auch in dieser Beziehung näher studirt und erlaube mir im Folgenden die gewonnenen Resultate über diesen Gegenstand, da sie eine etwas genauere Kenntnifs über denselben verbreiten, mitzutheilen. Zuvor will ich jedoch einige Angaben über die Art und Beschaffenheit der Bernsteinsäure, mit der ich meine Untersuchung ausgeführt habe, so wie über die Art der Reinigung derselben, folgen lassen.

Die Säure, deren ich mich zur Darstellung der Salze bedient habe, war in der Officin des Herrn Apotheker Röhr in Berlin aus Bernstein dargestellt worden. Das Präparat, so wie ich es erhielt, war von brauner Farbe und noch stark mit empyreumatischen Producten verunreinigt. Bevor die Säure zur Darstellung von Salzen verwendet werden konnte, mufste sie einer Reinigung unterworfen werden und zu diesem Zweck habe ich verschiedene Methoden befolgt, die alle zur Reinigung der Säure vorgeschlagen worden sind, von denen aber nur eine auf eine schnelle und vollständige Weise zum Ziel führt.

Ein Theil der Säure wurde in Wasser gelöst und ein Strom von Chlorgas anhaltend durch die Füssigkeit geleitet, und das mit Chlor gesättigte Fluidum noch 24 Stunden in einem bedeckten Gefäfs stehen gelassen. Die Flüssigkeit war nach dem Filtriren beinahe farblos, und besafs nach dem Austreiben des

*) Mit Ausnahme derjenigen Gruppe von Salzen, welche Hallhydratwasser enthält, welches letztere durch ein Aequivalent eines Alkalisalzes ersetzt werden kann.

Chlorgases einen schwach moschusartigen Geruch. Nach dem Abdampfen schofs die Säure in schwach gelblich gefärbten Krystallen an, die weder durch wiederholtes Umkrystallisiren, noch durch wiederholtes Behandeln mit Chlor, vollständig von diesem letzten Antheil färbenden Princips sich befreien liefsen. Auf die Constitution der Bernsteinsäure übt das Chlor, man mag dasselbe noch so lange in der Wärme oder in der Kälte auf dieselbe einwirken lassen, keinen Einflufs.

Ein anderer Theil roher, in Wasser gelöster Säure, wurde mit frisch geglühter und gröblich pulverisirter Holzkohle behandelt. Nach dem Digeriren, fleifsigen Umschütteln und Filtriren erhielt ich eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die noch den eigenthümlichen Geruch des Bernsteinöls besafs und nach dem Krystallisiren eine Säure von schwach gelber Farbe lieferte. Auch durch wiederholte Behandlung mit frisch geglühter Kohle konnten diese letzten, der Säure anhaftenden Antheile von Oel und färbender Materie nicht entfernt werden. Dabei nimmt die Kohle eine grofse Menge Säure in sich auf, die ihr nur durch vielfach wiederholtes Auswaschen entzogen werden kann, wenn man keinen Verlust erleiden will.

Ein dritter Theil der Säure wurde ungefähr mit seinem vierfachen Gewicht mäfsig concentrirter Salpetersäure, so wie dieselbe als „einfaches Scheidewasser" im Handel vorkommt, bis zum Sieden erhitzt und einige Zeit in dieser Temperatur erhalten. Am zweckmäfsigsten nimmt man diese Operation in einer Retorte mit Vorlage vor, da beim Sieden der Flüssigkeit mit der Salpetersäure zugleich etwas Bernsteinsäure entweicht, die verloren geht, wenn die Dämpfe nicht condensirt werden. Hat man das Sieden der Flüssigkeit ungefähr eine halbe Stunde lang unterhalten, so sind Oel und Farbestoff, welche der rohen Bernsteinsäure anhängen, zerstört, und nach dem Erkalten des in eine Porzellanschale entleerten Retorten- und Vorlage-Inhalts, scheidet sich die Bernsteinsäure in vollkommen weifsen und

geruchlosen Krystallen ab. Man erhält durch die erste Krystallisation fast die ganze Menge der Säure wieder, da die Bernsteinsäure nur wenig in Salpetersäure löslich ist. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Bernsteinsäure frei von Salpetersäure, welche ihr ziemlich fest adhärirt. Die Säure ist dann vollkommen rein, weder mit Salpetersäure, noch mit Producten verunreinigt, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf Bernsteinöl entstehen. Sie stellt im reinen Zustande vollkommen farblose, prismatische Krystalle dar, die auf einem Platinblech erhitzt sich ohne allen Rückstand verflüchtigen lassen, und in welchen, in Wasser gelöst, weder durch schwefelsaures Eisenoxydul, noch durch metallisches Kupfer, Salpetersäure nachgewiesen werden kann. Die krystallisirte, lufttrokene Säure verändert sich an der Luft nicht, bei 200° verliert sie eine geringe Menge hygroskopischen Wassers und besteht dann aus 1 Aequivalent wasserfreier Bernsteinsäure und 1 Aequivalent Wasser, welches durch Basen vertreten werden kann. Ihre Formel ist demnach: $C_4 H_2 O_3 + HO$, und das Atomgewicht derselben wasserfrei den Kohlenstoff zu 75,85 angenommen = 628,35.

Eben so wenig wie durch Chlor, erleidet die Bernsteinsäure durch Salpetersäure, selbst wenn diese im concentrirten Zustand und in der Wärme darauf einwirkt, eine Veränderung. Nur eine schwache Entwickelung von salpetriger Säure beobachtet man, so lange die Einwirkung der Salpetersäure auf das der rohen Bernsteinsäure anhängende Oel dauert; ist dieses zerstört, so hört alle Gasentwickelung auf. Schon die Menge der Bernsteinsäure, welche sich wieder aus der Salpetersäure ausscheidet, so wie die Beobachtung von Bromeis, dafs die Bernsteinsäure eines der letzten Producte der Einwirkung der Salpetersäure in der Wärme auf Talg- und Margarinsäure ist, lassen mit Sicherheit annehmen, dafs dieselbe ohne bemerkenswerthen Verlust durch Salpetersäure gereinigt werden kann. Oxalsäure, welches eines der am häufigsten auftretenden Oxidationsproducte organischer Materien

mittelst Salpetersäure ist, läfst sich in der salpetersauren Lösung der Bernsteinsäure nicht nachweisen.

Die Reinigung der rohen Bernsteinsäure durch Salpetersäure wurde schon von Marceau angegeben und von Lecanu und Serbat als die beste Methode empfohlen, welchen Rang sie wegen ihrer leichten Anwendbarkeit und Wohlfeilheit vor allen andern einnimmt, denn dieselbe Salpetersäure, welche zu einer Entfärbung verwendet worden, ist auch noch zu einer dritten und vierten Reinigung brauchbar und wird zweckmäfsig zu diesem Behuf aufbewahrt.

Da durch die zuerst angeführten Reinigungsmethoden kein vollkommen reines Präparat zu erzielen war, wurde auch die auf jenem Weg nur halb gereinigte Säure auf die zuletzt beschriebene Weise einer vollständigen Reinigung unterworfen, ehe sie zur Darstellung der im Folgenden beschriebenen Salze angewendet wurde.

Ehe ich zu der Beschreibung und Zusammensetzung der einzelnen Salze übergehe, will ich einige Bemerkungen über die Gruppen der dargestellten Salze und ihre allgemeinen Eigenschaften voranschicken:

Die Alkalien bilden mit der Bernsteinsäure neutrale und saure Salze, von denen beide in Wasser und wässrigem Weingeist leicht löslich sind. Sie ertragen bis auf die Ammoniaksalze eine ziemlich hohe Temperatur (bis gegen 230—240°) ohne zersetzt zu werden, und besitzen die merkwürdige Eigenschaft, welche sie, soweit jetzt die Beobachtungen reichen, mit keinen andern Verbindungen organischer Säuren mit Alkalien theilen, Kalium- und Ammoniumplatinchlorid in nicht unbedeutenden Mengen zu lösen, so dafs selbst aus einer weingeistigen Lösung der Kali- und Ammoniaksalze der Bernsteinsäure keine vollständige Fällung der Basen durch Platinchlorid bewirkt werden kann. — Auch eine weingeistige Lösung der Bernsteinsäure vermag Ammoniumplatinchlorid in solcher Menge aufzunehmen,

dafs die Flüssigkeit eine gelbe Farbe davon annimmt. — Unter sich gehen die bernsteinsauren Alkalien keine Verbindungen zu Doppelsalzen ein.

Die alkalischen Erden gehen mit der Bernsteinsäure nur neutrale Verbindungen ein, die zum Theil in Wasser löslich, zum Theil unlöslich sind. Saure Salze der alkalischen Erden, so wie Doppelsalze von ihnen mit den bernsteinsauren Alkalien existiren nicht. Die Bittererde, welche den Uebergang von den alkalischen Erden zu den sogenannten eigentlichen Erden bildet, bildet mit Bernsteinsäure und Kali ein Doppelsalz. Die Oxide der Magnesiagruppe geben mit Bernsteinsäure Salze, denen das Hallhydratwasser fehlt.

Mit den Oxyden der sogenannten schweren Metalle scheint die Bernsteinsäure nur neutrale und basische Verbindungen in bestimmten und constanten Verhältnissen einzugehen, wenigstens tragen die bis jetzt für saure Salze gehaltenen nicht den Charakter einer chemischen Verbindung. Die Salze sind zum Theil in Wasser löslich, zum Theil nicht. Alle vertragen ohne zersetzt zu werden, wie auch die Salze der alkalischen Erden, eine Temperatur bis 200°, manche derselben bis 230° und 240°.

Beschreibung und Analyse der einzelnen untersuchten Salze.

a) Neutrales bernsteinsaures Kali.

$$KO\,\overline{S}^{*}) + 2\,Aq.$$

Wird eine Auflösung von Bernsteinsäure mit kohlensaurem Kali neutralisirt und die Salzlauge zur Krystallisation gebracht, so erhält man, wenn die Lauge die gehörige Concentration besitzt, das bernsteinsaure Kali in meistentheils undeutlich ausgebildeten Krystallen, deren Form nicht bestimmbar ist.

---

*) S bedeutet ein Aequivalent wasserfreier Säure, wie es durch die Formel $C_4\,H_2\,O_3$ ausgedrückt wird; H = 12, 48.

An der Luft zerfliefst das Salz, ist löslich in Weingeist, unlöslich in Aether, verliert bei 100° alles Wasser, so da es bis auf 200° erhitzt keine Gewichtsabnahme mehr erleidet. Schmilzt stärker erhitzt ruhig, ohne zu verdunsten, indem es sich zersetzt.

1) 0,288 des lufttrocknen Salzes verloren bis auf 100° erwärmt, 0,045 Wasser,

2) 0,333 verloren bei derselben Temperatur 0,056,

3) 0,503 des bei 200° getrockneten Salzes gaben nach Abzug der unverbrannten Kohle 0,356 kohlensaures Kali.

Hieraus berechnet sich nach 3, das Atomgewicht des Salzes zu 1224,13; der Wassergehalt des Salzes beträgt, das berechnete Atomgewicht des wasserfreien Salzes zu Grunde gelegt, nach 1) 225; nach 2) 246,32, was zwei Aequivalenten entspricht.

Das Salz besteht demnach aus:

			In 100 Theilen:	
			gef.	berechn.
1 Aequivalent	Kali	= 589,92	40,39	40,87
1 „	Bernsteins.	= 628,35	43,41	43,54
2 „	Wasser	= 224,96	16,20	15,59
		1443,05	100,00	100,00.

b) Saures bernsteinsaures Kali.

$$K\bar{O}\bar{S} + H\bar{O}\bar{S} + 4\,Aq.$$

Sättigt man eine bestimmte Gewichtsmenge Bernsteinsäure mit kohlensaurem Kali und fügt der neutralen Salzlauge noch einmal so viel Säure zu, als zur Sättigung des Basis verwendet worden, so erhält man nach dem Abdampfen der Flüssigkeit regelmäfsige Krystalle, welche durchsichtige, sechsseitige Säulen des ein- und eingliedrigen Systems darstellen, an der Luft nach und nach trübe werden, indem sie an der Oberfläche verwittern, sich in Weingeist und Wasser leicht lösen, feuchtes

Lackmuspapier roth färben und, bei 100° getrocknet, alles Krystallwasser abgeben. Das Salz kann bis zu 230° ohne Zersetzung erhitzt werden, stärker erhitzt schmilzt es, indem es sich unter Verflüchtigung eines Theils von Bernsteinsäure zersetzt.

1) 0,591 des lufttrockenen *) Salzes verloren bei 100° 0,105 Wass.
2) 0,447 auf gleiche Weise getrocknet 0,080. Bis auf 200° erhitzt, gab das Salz kein Wasser mehr ab.
3) 0,438 des bei letzterer Temperatur getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen und nach Abzug der unverbrannten Kohle 0,194 kohlensaures Kali.
4) 0,581 gaben auf gleiche Weise behandelt, 0,255 kohlens. Kali.

Das Atomgewicht des wasserfreien Salzes nach dem Resultat 3, ist = 1974,12; nach 4, 1960,58. Der Wassergehalt des Salzes ergiebt sich, auf das berechnete Atomgewicht des wasserfreien Salzes (1959,10) bezogen nach 1) zu 423,30, nach 2) zu 427,10. Das Salz besteht demnach aus:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
1 Aeq. Kali	= 589,92	24,46	24,49
2 „ Bersteins.	= 1256,70	57,47	56,84
5 „ Wasser	= 562,40	18,07	18,67
	2409,02	100,00	100,00.

a. Neutrales bernsteinsaures Natron.

$$Na\,O\,\overline{S} + 6\,Aq.$$

Man erhält es leicht krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, rhomboidischen Säulen, wenn Bernsteinsäure in Wasser gelöst,

*) Allen in Wasser löfslichen Salzen, welche ich mit dem Prädicat „lufttrocken" bezeichne, ist diese Beschaffenheit dadurch ertheilt worden, dass sie so oft zwischen weifsem Druckpapier mit Hülfe der hydraulischen Presse geprefst wurden, bis sie keine Feuchtigkeit mehr an das Papier abgaben; den im Wasser unlöslichen durch Trockenen zwischen Druckpapier an der Luft.

mit kohlensaurem Natron gesättigt und die Lauge bei gelinder Wärme verdunstet wird. Es verliert sein Krystallwasser nicht leicht an der Luft, und hält sich defshalb lange unverändert, ist leicht löslich in Wasser und wässrigem Weingeist, reagirt wie das neutrale bernsteinsaure Kali gegen feuchtes Lackmuspapier neutral, verliert bei 100° seinen Krystallwassergehalt vollständig.

1) 1,955 des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,783 Wass.

2) 1,417 bei derselben Temperatur 0,566; bis auf 200° erhitzt gab das bei 100° getrocknete Salz kein Wasser mehr ab.

3) 0,494 des bei 200° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen und nach Abzug der unverbrannten Kohle 0,321 kohlensaures Natron.

4) 1,167 gaben auf gleiche Weise behandelt 0,759 kohlensaures Natron.

5) 0,661 gaben 0,431 kohlefreies, kohlensaures Natron.

Das aus 3 berechnete Atomgewicht des wasserfreien Salzes ist = 1026,98; aus 4, = 1026,06; aus 5, = 1023,46. Der Wassergehalt des krystallisirten Salzes ist, das Atomgewicht des wasserfreien der Rechnung nach zu 1019,25 angenommen, nach 1) = 680,92; nach 2) = 678,52.

Die Zusammensetzung des Salzes würde demnach folgende seyn:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
1 Aeq. Natron	= 390,90	22,92	23,08
1 » Bernsteins.	= 628,35	37,23	37,09
6 » Wasser	= 674,88	39,85	39,83
	1694,13	100,00	100,00.

b. Saures bernsteinsaures Natron.

$$NaO\,\overline{S} + HO\overline{S} + 6\,Aq.$$

Wird erhalten, wenn man von zwei gleichen Theilen Bernsteinsäure den einen in Wasser gelöst mit kohlensaurem Natron

neutralisirt, zu der Auflösung den andern Theil der Säure hinzugiebt und die Salzlauge bei gelinder Wärme zur Krystallisation verdunstet. Das Salz schiefst in deutlichen, sechsseitigen, zusammengedrückten Krystallsäulen des ein- und eingliedrigen Systems an, reagirt auf feuchtes Lackmuspapier gebracht sauer, löst sich leicht in wässrigem Weingeist und Wasser, verwittert nur langsam an der Luft, verliert bei 100° sein Krystallwasser vollständig, und verhält sich in höherer Temperatur wie das saure bernsteinsaure Kali.

1) 1,172 des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,330 Wass.
2) 1,584 bei derselben Temperatur 0,443 Wasser.
3) 0,542 des bei 200° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen und Abzug der unverbrannt zurückgebliebenen Kohle 0,247 kohlensaures Natron.
4) 0,578 auf gleiche Weise 0,219 kohlensaures Natron.

Nach 3, ergiebt sich das Atomgewicht des vom Krystallwasser befreiten Salzes zu 1751,43; nach 4, zu 1761,39. Das Atomgewicht des sauren Salzes, welches auf ein Aeq. Natron ein Aeq. wasserfreie und ein Aeq. wasserhaltige Säure enthält ist = 1700,08. Auf letzteres berechnet erhielt man nach 1, 690,53; nach 2, 683,52 Wasser.

Das Salz besteht sonach aus:

			In 100 Theilen	
			gef.	berechn.
1 Aeq.	Natron	= 390,90	15,89	16,06
2 »	Bernsteins.	= 1256,70	51,43	51,61
7 »	Wasser	= 787,36	32,68	32,33
		2434,96	100,00	100,00.

a. Neutrales bernsteinsaures Ammoniak,

$N H_4 O \bar{S}$ oder $Ad H_4 O + \bar{S}$.

Ueber die Existenz eines neutralen bernsteinsauren Ammoniaks in fester Gestalt ist man bis jetzt in Ungewifsheit gewesen.

Berzelius führt in seinem Lehrbuch der Chemie an, dafs das Salz, welches man nach dem Abdampfen der neutralen Lösung von bernsteinsaurem Ammoniak erhält, ein saures sei. Ich erhielt durch Uebersättigen der Bernsteinsäure mit starker, kaustischer Ammoniakflüssigkeit und Verdampfen der Salzlauge über Aetzkalk unter einer Glocke, ein in durchsichtigen, sechsseitigen Prismen krystallisirtes Salz, welches eine schwach saure Reaction besafs, an der Luft beständig Ammoniak verlor, leicht löslich in Weingeist und Wasser war, nicht verwitterte und im lufttrocknen Zustand bei der Analyse folgende Resultate gab:

1) 0,606 gaben durch Verbrennen mit Kupferoxyd 0,681 Kohlensäure und 0,417 Wasser.

2) 0,542 gaben 0,625 Kohlensäure und 0,383 Wasser.

Der Stickstoff konnte den früher angegebenen Gründen gemäfs, nicht in der Form von Ammoniumplatinchlorid bestimmt werden. Durch die qualitative Methode der Bestimmung des Stickstoffs erhielt ich nach dem Verbrennen mit Kupferoxyd das relative Verhältnifs des Stickgases zur Kohlensäure wie 1:3,70; der Rechnung nach sollte es sich wie 1:4 verhalten.

Das Salz besteht demnach aus:

			In 100 Theilen.	
			gef.*)	berechn.
4 Aeq.	Kohlenstoff =	303,40	31,71	31,76
6 »	Wasserstoff =	74,87	7,85	7,83
1 »	Stickstoff =	177,03	18,50	18,54
4 »	Sauerstoff =	400,00	41,94	41,87
		955,30	100,00	100,00.

Nach der Analyse 1, wurde der Kohlenstoff noch etwas geringer gefunden. Ich glaube daher, dafs sich hieraus mit Sicherheit schliefsen läfst, dafs das Salz kein saures bernsteinsaures Ammoniak gewesen ist, da in dem sauern Salz der

*) Nach Analyse 2.

Kohlenstoff um circa 4 Procent höher gefunden wurde, und der Stickstoff dem Volumen nach gröfser ausfiel, als er der Theorie nach im neutralen Salze hätte gefunden werden sollen. Es scheint mir nicht möglich, dafs sich eine solche Differenz auf Fehler in der Beobachtung schieben läfst.

b. Saures bernsteinsaures Ammoniak.

$$N H_4 O \overline{S} + H O \overline{S}.$$

Man erhält es, wenn die Auflösung des neutralen Salzes in der Wärme verdunstet wird, oder wenn man eine bestimmte Menge Bernsteinsäure mit Ammoniak neutralisirt, eine, der zur Neutralisation der Basis angewendeten, gleiche Menge Säure zur Lösung giebt und zur Krystallisation verdunstet. Das Salz krystallisirt, wie die übrigen sauren Salze der Alkalien, leicht in durchsichtigen, deutlich ausgebildeten, sechsseitigen Prismen des ein- und eingliedrigen Systems, an denen die zwei gegenüberstehenden Flächen, welche die Mikrodiagonale schneiden, gröfser als die übrigen sind. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, von saurer Reaction, an der Luft unveränderlich; bei 100° verlieren die Krystalle kaum einige Procente an Gewicht, über 140° erhitzt verdampft das Salz indem es zum Theil zersetzt wird.

0,467 des lufttrocknen Salzes gaben 0,607 Kohlensäure und 0,283 Wasser.

Der Stickstoff wurde nicht direct bestimmt, da man wegen der Uebereinstimmung des gefundenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs mit dem berechneten, nicht über die Zusammensetzung des Salzes in Zweifel seyn kann.

Das Salz besteht aus:

			In 100 Theilen	
			gef.	berechn.
8 Aeq.	Kohlenstoff	= 606,80	35,54	35,77
9 »	Wasserstoff	= 112,32	6,73	6,64
1 »	Stickstoff	= 177,03		10,44
8 »	Sauerstoff	= 800,00		47,15
		1696,15		100,00.

Ein krystallisirbares Doppelsalz, welches Kali und Natron in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen enthält, vermag die Bernsteinsäure nicht zu bilden. Neutralisirt man eine gewogene Menge Bernsteinsäure mit kohlensaurem Kali, setzt dieser neutralen Salzlauge eine der angewendeten Säure gleiche Gewichtsmenge zu und neutralisirt diese mit kohlensaurem Natron, so erhält man, wenn die Flüssigkeit zur Krystallisation gebracht worden ist, eine Salzmasse von undeutlichen Formen, die von der Mutterlauge getrennt und bei 100° getrocknet, wo sie ihren sämmtlichen Wassergehalt verlor, nach dem Glühen in kohlensaures Salz verwandelt und mit Salzsäure übersättigt wurde. Mit Platinchlorid bestimmte ich das Kali nach der in Rose's Handbuch der analytischen Chemie angegebenen Weise und erhielt so auf 100 Theile des Salzes 24,93 — 25,57 Natron auf 11,23 — 11,97 Kali.

Noch weniger Kali erhielt ich aus der zweiten Krystallisation des Salzes; sie bestand fast allein aus bernsteinsaurem Natron. Der Rechnung nach sollte das Salz auf 26,30 pCt. Kali, 17,44 Natron enthalten. — Ob ein Doppelsalz, welches aus Natron und Ammoniak in bestimmten Proportionen besteht, existirt, wurde nicht untersucht, da die Existenz eines solchen kein Beweisgrund für den Charakter einer mehrbasischen Säure ist, indem entschieden einbasische Säuren, wie die Schwefelsäure z. B. mit Ammoniak und Natron Doppelsalze bilden können.

Bernsteinsaurer Baryt.

$$Ba\,O\,\overline{S}.$$

In einer concentrirten Lösung von Chlorbarium bringt bernsteinsaures Natron sogleich einen weifsen, krystallinisch-pulverigen Niederschlag hervor, der sich schnell absetzt und gut auswaschen läfst. Ist die Lösung des Barytsalzes verdünnt, so beginnt die Bildung des Niederschlags durch das bernsteinsaure Alkali erst nach einiger Zeit, schneller jedoch wenn die Flüs-

sigkeit erhitzt wird, oder wenn man ein wenig Flüssigkeit, in der bernsteinsaurer Baryt suspendirt ist, hinzufügt. Das Salz reagirt gegen Lackmuspapier neutral, ist sowohl in Wasser als auch in einer Lösung von Bernsteinsäure und Kali sehr schwer löslich, leichter in heifser Essigsäure, leicht in verdünnter Salz- und Salpetersäure, unlöslich in Weingeist und Ammoniak. Bis zu 200° erhitzt, verliert das lufttrockene Salz nur wenige Milligramme, ohne selbst eine Veränderung in seiner Constitution zu erfahren.

1) 1,070 des bei der erwähnten Temperatur getrockneten Salzes gaben nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure 0,982 schwefelsauren Baryt.

2) 0,741 gaben auf dieselbe Weise behandelt 0,683 schwefelsauren Baryt.

Hieraus berechnet, trägt das Salz nach 1) das Atomgewicht 1580,76, nach 2) 1581,95. Das berechnete Atomgewicht des Salzes ist = 1585,23.

Das Salz besteht demnach aus:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
1 Aeq. Baryt	= 956,88	60,49	60,36
1 » Bernsteins.	= 628,35	39,51	39,64
	1585,23	100,00	100,00.

Ein saures bernsteinsaures Barytsalz existirt nicht. Wenn man eine Lösung von saurem bernsteinsauren Natron mit Chlorbarium versetzt, so erhält man in der Kälte keinen Niederschlag, beim Erwärmen und Verdunsten der Flüssigkeit scheidet sich ein krystallinisches weifses Pulver ab, das nach dem Auswaschen und Trocknen die Zusammensetzung und Eigenschaften des neutralen Salzes hat. Dasselbe Salz erhielt ich, als ich eine Lösung von essigsaurem Baryt mit einem Ueberschufs von Bernsteinsäure versetzte, da kein Niederschlag entstand, die Flüssigkeit zur

Trockne verdunstet, und den Rückstand zur Entfernung der freien Bernsteinsäure mit Weingeist extrahirt hatte.

Bernsteinsaurer Strontian.

$$Sr\,O\,\overline{S}.$$

Der bernsteinsaure Strontian wurde wie das Barytsalz dargestellt. Wie jenes stellt der bernsteinsaure Strontian ein weifses Pulver dar, welches schwer in Wasser, leichter in Essigsäure löslich ist, sich auch gegen die übrigen Reagentien wie das Barytsalz verhält, und wie dieses ein wasserfreies Salz bildet. Bei 200° getrocknet gaben:

1) 0,504 des bernsteinsauren Strontian mit Schwefelsäure befeuchtet und erhitzt 0,449 schwefelsauren Strontian.
2) 0,667 auf gleiche Weise 0,592 schwefelsauren Strontian.

Es ergiebt sich hieraus das Atomgewicht des Salzes nach 1) zu 1289,20; nach 2) zu 1291,72. Das berechnete Atomgewicht dieses Salzes ist = 1275,64.

Die Zusammensetzung des Salzes ist demnach:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
1 Aeq. Strontian	= 647,29	50,21	50,74
1 » Bernsteins.	= 628,35	49,79	49,26
	1275,64	100,00	100,00.

Ein saures bernsteinsaures Strontiansalz darzustellen habe ich mich, wie bei dem Barytsalz, vergeblich bemüht. Das Salz, welches ich auf den bei dem Barytsalz angegebenen Wegen erhielt, theilte mit dem neutralen Strontiansalz gleiche Eigenschaften und gleiche Zusammensetzung.

Bernsteinsaurer Kalk.

$$Ca\,O\,\overline{\overline{S}} + 3\,Aq.$$

Wird eine nicht allzu concentrirte Lösung von Chlorcalcium mit einer Lösung von neutralem bernsteinsauren Natron versetzt,

so bemerkt man keine Veränderung in der Flüssigkeit, nach längerem Stehen scheiden sich aber undeutlich spiefsige Krystalle ab, die eine neutrale Reaction gegen Lackmuspapier besitzen, sich in Wasser und Essigsäure, jedoch nicht leicht, lösen, reichlich von einer Lösung von Bernsteinsäure, besonders in der Wärme, aufgenommen werden, sich mit Leichtigkeit in verdünnter Salpeter- und Salzsäure lösen und unlöslich in Weingeist sind. Das mit Wasser abgewaschene Salz gab bei der Analyse folgende Resultate:

Im lufttrocknen Zustand verliert das Salz sein Krystallwasser, wenn es auf 100° erhitzt wird, bis auf eine geringe, bei weitem nicht einem Aequivalent gleichkommende Menge; vollständig bei 120°—130°, so dafs dasselbe bis auf 200° erhitzt dann nicht mehr an Gewicht abnimmt.

1) 0,684 des lufttrocknen Salzes verloren bis auf 200° erhitzt 0,184 Wasser.
2) 1,821 bei derselben Temperatur 0,472 Wasser.
3) 0,753 des wasserfreien Salzes gaben durch Befeuchten mit Schwefelsäure und nach dem Erhitzen 0,660 schwefelsaure Kalkerde.
4) 0,854 auf dieselbe Weise 0,750 schwefelsauren Kalk.

Nach 3) ergiebt sich das Atomgewicht des wasserfreien Salzes zu 978,09; nach 4) zu 976,13. Das Mischungsgewicht des wasserfreien Salzes der Rechnung nach zu 986,70 angenommen, verbinden sich mit dieser Gewichtsmenge nach 1) 345,28; nach 2) 363,13 Wasser.

Das Salz besteht also aus:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
1 Aeq. Kalkerde	= 356,02	26,74	26,93
1 „ Bernsteins.	= 628,35	47,18	47,53
3 „ Wasser	= 337,44	26,08	25,54
	1321,81	100,00	100,00.

Wie schon erwähnt, löst sich der neutrale bernsteinsaure Kalk in einer Lösung von Bernsteinsäure bei Anwendung von Wärme leicht auf. Dieses Verhalten benutzte ich um die Darstellung eines sauren bernsteinsauren Kalksalzes zu versuchen und verdunstete eine Portion einer auf diese Weise bereiteten bernsteinsauren Kalklösung bis zum Krystallisationspunkte. Nach dem Erkalten hatten sich aus der Flüssigkeit eine grofse Menge glänzender, durchsichtiger, deutlich ausgebildeter Krystalle des drei- und einaxigen Krystallisationssystems, deren Form ein Prisma ist, welches mit Octaederfläche, und mikrodiagonalen Seitenflächen geschlossen ist, ausgeschieden, die eine saure Reaction besafsen, sich in Wasser, wiewohl etwas schwer lösten, etwas löslich in Weingeist waren, von demselben an der Oberfläche getrübt wurden, und an der Luft unveränderlich blieben.

Vor der Analyse wurde das Salz gepulvert mit Weingeist digerirt, dieses wiederholt bis derselbe nichts mehr von dem Salz aufnahm. Aus dem bei 200° getrockneten Rückstand erhielt ich:

1) auf 0,295 mit Schwefelsäure befeuchtet und geglüht 0,255 schwefelsauren Kalk.
2) auf 0,377 0,327 schwefelsauren Kalk.

Hieraus ergiebt sich nach 1) das Atomgewicht des wasserfreien Salzes zu 991,65; nach 2) 997,60. Das Atomgewicht des neutralen Salzes ist, wie aus der vorigen Analyse hervorgeht = 986,79.

Das aus diesen Resultaten gefundene Atomgewicht stimmt mit dem des neutralen Salzes so sehr überein, dafs man über die Identität beider Salze nicht im Zweifel seyn kann. Wird das gepulverte, saure Kalksalz bis gegen 150° erhitzt, so wird es ebenfalls zersetzt, indem ein Theil der Säure dampfförmig entweicht, was bei dem sauren Kali- und Natronsalz, selbst bei einer Temperatur von 200°, nicht stattfindet. Da nun die che-

mische Anziehung zwischen Bernsteinsäure und neutralem bernsteinsaurem Kalk so gering ist, dafs die Verbindung sowohl durch Weingeist, als auch durch eine Temperatur, bei welcher die reine Säure schon Dampfform annimmt, getrennt werden kann, so ist man nicht berechtigt, die Existenz eines sauren Kalksalzes, als constante Verbindung gelten zu lassen.

Mit den bernsteinsauren Salzen der Alkalien vermögen die bernsteinsauren Salze der alkalischen Erden keine Doppelsalze zu geben.

Löst man frisch gefällten kohlensauren Kalk in saurem bernsteinsaurem Natron auf und verdunstet die Lösung, so scheidet sich bernsteinsaurer Kalk ab, dessen Krystalle die Form des neutralen bernsteinsauren Kalkes besitzen, dem bernsteinsaures Natron durch Waschen mit Wasser und Weingeist entzogen werden kann. In der Mutterlauge findet man den gröfsten Theil des bernsteinsauren Natrons wieder. Ebenso verhielt sich das saure bernsteinsaure Kali gegen bernsteinsauren Kalk.

Frisch gefällter kohlensaurer Baryt oder Strontian, mit einer Lösung von saurem bernsteinsaurem Kali oder Natron erwärmt, werden zum Theil zersetzt, ohne sich jedoch zu lösen. Man hat nur geringe Mengen von den Salzen der alkalischen Erden in Auflösung, was sich leicht durch kohlensaure und schwefelsaure Alkalien nachweisen läfst. Bringt man Barytwasser zu einer Lösung von saurem bernsteinsaurem Kali oder Natron, so entstehen, wenn die Lösungen der Salze concentrirt sind, Niederschläge, die nichts Anderes als bernsteinsaurer Baryt sind. In verdünnten Lösungen der Salze entstehen diese Niederschläge erst beim Verdunsten der Flüssigkeit.

a. Neutrale bernsteinsaure Bittererde.

$$Mg\,O\,\overline{S} + 6\,Aq.$$

In einer selbst sehr concentrirten Lösung von Bittererdesalzen bringt bernsteinsaures Natron keinen Niederschlag hervor.

Kohlensaure Magnesia löst sich in einer heifsen Lösung von Bernsteinsäure leicht auf, nach der Neutralisation der Säure und dem Verdunsten der Salzlauge bei gelinder Wärme zur Krystallisation, schiefst die bernsteinsaure Bittererde langsam in prismatischen Krystallen an, deren Gestalt ich jedoch nicht näher angeben kann, da die Flächen und Kanten der Krystalle durch die rauhe, äufsere Beschaffenheit ganz unbestimmbar waren. An der Luft verändert sich das Salz nicht, es ist leicht löslich in Wasser, neutral gegen Pflanzenfarben, unlöslich in Weingeist. Ammoniak fällt aus der Lösung ein basisches, im Wasser unlösliches Salz.

Das luftrockne Salz verliert bei 100° seinen Wassergehalt nicht vollständig, eine geringe Menge des letzteren wird erst daraus entfernt, wenn man die Temperatur bis 130° steigert, allein der über 100° entweichende Antheil des Wassers reicht bei weitem nicht hin, um auf das Atomgewicht des wasserfreien Salzes berechnet, einem Aequivalent Wasser zu entsprechen und kann daher nicht als Hallhydratwasser angesehen werden. Bis auf 200° erhitzt verliert dann das Salz kein Wasser mehr.

1) 0,395 des bei 200° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen, mit dem so lange angehalten wurde, bis aller Kohlenstoff verbrannt war, 0,115 Bittererde.
2) 0,569 gaben auf gleiche Weise behandelt 0,166 Bittererde.
3) 0,688 des lufttrocknen Salzes verloren bis 130° erhitzt, 0,298 Wasser.
4) 1,065 auf gleiche Weise 0,456 Wasser.
5) 0,543 ebenfalls bei 130° getrocknet, 0,230 Wasser.

Es ergiebt sich hiernach das Atomgewicht des wasserfreien Salzes nach 1) zu 887,40; nach 2) zu 885,50. Legt man das berechnete Atomgewicht des wasserfreien Salzes = 886,70 zu Grunde, so verbinden sich damit nach 3) 678,43; nach 4) 665,47; nach 5) 653,12 Krystallwasser.

Die Zusammensetzung des Salzes würde mithin folgende seyn:

			In 100 Theilen	
			gef.	berechn.
1 Aeq.	Bittererde	= 258,35	16,35	16,53
1 »	Bernsteins.	= 628,35	40,45	40,20
6 »	Wasser	= 674,88	43,20	43,27
		1561,58	100,00	100,00.

b. Basisch bernsteinsaure Bittererde.

$$(Mg\,O)3\,\overline{S}.$$

Wie oben erwähnt, erzeugt Ammoniak in einer Lösung von neutraler bernsteinsaurer Bittererde einen weifsen Niederschlag von pulveriger Beschaffenheit, der unlöslich in Wasser und Weingeist ist, sich in Essigsäure nicht löst, nach dem Auswaschen frei von Ammoniak ist, und von folgender Zusammensetzung befunden wurde, nachdem er vorher bis 100° und 200° erhitzt worden war, bei welcher ersterer Temperatur er nur wenig an Gewicht verlor:

1) 0,250 das bei 200° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen 0,137 reine, von Kohle freie, Bittererde.
2) 0,254 des bei derselben Temperatur getrockneten Salzes gaben 0,139 reine Bittererde.
3) 0,278 des bei 100° getrockneten Salzes verloren bis auf 200° erhitzt, 0,030 Wasser.
4) 0,318 auf dieselbe Weise ausgetrocknet, 0,034 Wasser. Die Temperatur bis zu 230° gesteigert, vermochte nicht eine weitere Gewichtsabnahme des Salzes zu verursachen.

Nach den Resultaten 1 und 2 enthielt das Salz auf 1 Aeq. Bernsteinsäure 3 Aeq. Bittererde. Das berechnete Atomgewicht des wasserfreien Salzes ist demnach = 1403,40; und in dem bei 100° getrockneten Salz würden nach 1) 170,49; nach 2) 169,88 Wasser mit 1403,40 wasserfreiem Salz verbunden seyn, was $1\frac{1}{2}$ Aeq. am nächsten käme.

Das Salz besteht demnach in ganzen Aequivalenten ausgedrückt aus:

			In 100 Theilen	
			gef.	berechn.
6 Aeq.	Bittererde =	1550,10	49,24	49,30
2 »	Bernsteins. =	1256,70	39,93	39,97
3 »	Wasser =	337,44	10,83	10,73
		3144,24	100,00	100,00.

Bernsteinsaure Bittererde mit bernsteinsaurem Kali.

$$MgO\,\overline{S} + K\,O\,\overline{S} + 5\,Aq.$$

Durch Neutralisation einer gewogenen Menge in Wasser gelöster Bernsteinsäure mit kohlensaurer Bittererde, Hinzufügen eines gleichen Gewichts der angewendeten Säure und Neutralisiren dieser mittelst kohlensaurem Kali, erhielt ich, nach dem Verdunsten der Lauge, zuerst in der Wärme und später durch freiwilliges Verdampfen an der Luft, ein in sehr regelmäfsig ausgebildeten, hexagonalen Doppelpyramiden krystallisirtes Salz, welches leicht löslich in Wasser, schwer in wässrigem Weingeist, an der Luft unveränderlich war und eine neutrale Reaction gegen Pflanzenfarben besafs. Das durch Wärme von seinem Krystallwasser befreite Salz zieht, der Luft ausgesetzt, Feuchtigkeit an und zerfliefst.

1) 0,633 des bei 200° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen und Auswaschen des kohlensauren Kali's, 0,078 reine Bittererde.
2) 0,376 auf gleiche Weise behandelt 0,046 Bittererde.
3) 0,802 des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,165 Wass.
4) 0,704, lufttrocken, bei derselben Temperatur 0,148 Wasser.

Aus 1) erhält man durch die Rechnung 2096,53 für das Atomgewicht des wasserfreien Salzes; aus 2) die Zahl 2111,20. Der Theorie nach ist das Mischungsgewicht des wasserfreien Doppelsalzes aus bernsteinsaurem Kali und bernsteinsaurer Bit-

ererde = 2104,97. Legt man letzteres der Berechnung des Wassergehaltes des Salzes zu Grunde, so verbinden sich damit 545,26 nach 3); nach 4) 560,31.

Das Salz besteht demnach aus:

			In 100 Theilen	
			gef.	berechn.
1 Aeq.	Kali	= 589,92	22,20	22,12
1 „	Bittererde	= 258,35	9,72	9,68
2 „	Bernsteins.	= 1256,70	47,31	47,12
5 „	Wasser	= 562,40	20,77	21,08
		2467,37	100,00	100,00.

Dieses Salz scheint sich jedoch nicht unter allen Umständen zu erzeugen; aus einer Lauge, die auf dieselbe Weise als die eben beschriebene bereitet worden war, erhielt ich statt der pyramidalen Krystalle, eine undeutlich krystallinische Salzmasse, die bei weitem mehr Bittererde, nach der Analyse, gab, als das beschriebene pyramidale Salz, so dafs sich aus den erhaltenen Resultaten keine Zusammensetzung des Salzes in einfachen Verhältnissen ableiten liefs.

Bernsteinsaures Nickeloxyd.

$$NiO\,\overline{S} + 4\,Aq.$$

Frisch gefälltes Nickeloxydhydrat in eine heifse Lösung von Bernsteinsäure getragen, löst sich darin mit Leichtigkeit auf; wird die blafsgrüne Lösung des Salzes unter der Glocke über Schwefelsäure verdunstet, so scheidet sich das Salz in kleinen warzenförmigen, grünen, undeutlichen Krystallen ab, die frei von Bernsteinsäure auf feuchtes Reagenspapier gebracht, dieses nicht verändern, unlöslich in Weingeist, löslich in Wasser, Essigsäure und Ammoniak sind.

Um das Salz von der adhärirenden Bernsteinsäure zu befreien, welche bei dessen Bereitung im Ueberschufs angewendet worden war, wurde es gepulvert mit Weingeist ausgewaschen.

Im lufttrocknen Zustand verlor das Salz bei 100° seinen Wassergehalt bis auf einen geringen Antheil, dieser letztere trat erst bei 130° vollständig aus, betrug jedoch, auf das Atomgewicht des wasserfreien Salzes bezogen, bei weitem nicht ein Aequivalent.

1) 0,533 des auf die erwähnte Weise mit Weingeist behandelten Salzes verloren, lufttrocken, bis 130° erhitzt, 0,150 Wass.
2) 0,667 bei derselben Temperatur 0,184 Wasser.
3) 0,549 „ „ „ 0,124 „

Bis 200° erhitzt gab dann das Salz kein Wasser mehr ab;

4) 0,429 des bei dieser Temperatur getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen 0,181 Nickeloxyd.
5) 0,387 auf gleiche Weise behandelt, gaben 0,164 Nickeloxyd.

Nach 4) ergiebt sich das Atomgewicht des wasserfreien Salzes zu 1115,59; nach 5) zu 1107,89. Das berechnete Atomgewicht des wasserfreien Salzes ist = 1098,03; hiermit würden sich verbinden nach 1) 434,29, nach 2) 419,18, nach 3) 414,13 Wasser.

Das Salz enthält somit:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
1 Aeq. Nickeloxyd	= 469,68	30,38	30,34
1 „ Bernsteins.	= 628,35	40,54	40,59
4 „ Wasser	= 449,92	29,08	29,07
	1547,95	100,00	100,00.

Bernsteinsaures Manganoxydul.

$$Mn\,O\,\overline{S} + 4\,Aq.$$

Kohlensaures Manganoxydul wird von einer heifsen Lösung von Bernsteinsäure leicht unter Entweichung der Kohlensäure gelöst. Aus der schwach fleischroth gefärbten Flüssigkeit scheiden sich nach langsamen Verdunsten deutlich ausgebildete, glänzende Prismen des ein- und eingliedrigen Krystallsystems, die

eine amethystrothe Farbe besitzen. Das Salz löst sich nicht in Weingeist, ist löslich in Wasser, reagirt, auf feuchtes Lackmuspapier gebracht, neutral und bleibt an der Luft unveränderlich. Bei 100° verliert das lufttrockne Salz seinen Wassergehalt so vollständig, dafs es bis auf 200° erhitzt nur noch einen unbedeutenden Gewichtsverlust erleidet.

1) 0,523 des bei 200° getrockneten Salzes gaben nach wiederholtem Glühen, bis keine Gewichtsdifferenz mehr bemerkbar war, 0,235 Manganoxydul-Oxyd = 0,218 Manganoxydul. Hieraus ergiebt sich das Mischungsgewicht des wasserfreien Salzes zu 1070,00. Das berechnete Atomgewicht des wasserfreien Salzes ist = 1074,25.

2) 0,759 des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,218 Wasser; auf das Atomgewicht des Salzes = 1074,25 bezogen, macht dieses 432,89 Wasser.

Das Salz besteht sonach aus:

			In 100 Theilen	
			gef.	berechn.
1 Aeq.	Manganoxydul =	445,90	29,57	29,26
1 »	Bernsteinsäure =	628,25	41,72	41,82
4 »	Wasser =	449,92	28,71	28,92
		1524,07	100,00	100,00.

Bernsteinsaures Zinkoxyd.

$$Zn\,O\,\overline{S}.$$

Trägt man in eine Lösung von Bernsteinsäure, welche man zum Sieden erhitzt hat, sehr langsam und in kleinen Mengen frisch gefälltes, kohlensaures Zinkoxydhydrat, so scheidet sich ein weifses, krystallinisches Pulver ab, welches das bernsteinsaure Zinkoxyd darstellt. Es ist erforderlich, dafs man stets einen Ueberschufs von Säure in der Flüssigkeit habe und mit dem Zufügen des kohlensauren Zinkoxydes nicht zu eilig sey, indem sonst oft der Niederschlag durch etwas unzersetztes koh-

leinsaures Zinkoxyd verunreinigt wird. Das Salz ist schwer in Wasser und einer Lösung von Bernsteinsäure löslich, unlöslich in Weingeist, leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren, Essigsäure, Kali und Ammoniak, verändert feuchtes Lackmuspapier nicht.

Bei 100° verliert das Salz im lufttrocknen Zustand nur wenig, hygroskopisches, Wasser. Auch bis zu 200° erhitzt ist keine Gewichtsabnahme des Salzes bemerkbar.

1) 0,745 des bei letzterer Temperatur getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen 0,336 Zinkoxyd.

2) 1,058 gaben, auf gleiche Weise behandelt, 0,479 Zinkoxyd.

Nach 1) erhält man das Atomgewicht des Salzes zu 1113,78; nach 2) zu 1137,70. Das berechnete Atomgewicht des Salzes stellt sich zu 1131,48 heraus.

Die Zusammensetzung des Salzes ist sonach:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
1 Aeq. Zinkoxyd	= 503,23	44,67	44,78
1 „ Bernsteins.	= 628,35	55,33	55,22
	1131,58	100,00	100,00.

Bernsteinsaures Kupferoxyd.

$$CuO\,\bar{S}.$$

Wurde auf dieselbe Weise wie das bernsteinsaure Zinkoxyd dargestellt. Die Lösung eines Kupfersalzes wird durch bernsteinsaures Kali oder Natron nicht gefällt. Das bernsteinsaure Kupferoxyd stellt ein krystallinisches, blaugrünes Pulver dar, das sich schwer in Wasser und einer Lösung von Bernsteinsäure auflöst, so dafs beide Flüssigkeiten durch dasselbe nur schwach grün gefärbt werden; leichter löst sich das Salz in Essigsäure, unlöslich ist es in Weingeist.

Das Salz enthält kein Krystallwasser; bei 100° verliert das

lufttrockne Salz nur wenige Procente und bis zu 200° erhitzt, nimmt der Gewichtsverlust desselben nicht mehr zu.

1) 0,572 des bei letzterer Temperatur getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen 0,253 Kupferoxyd.

2) 0,532 gaben ebenso behandelt wie nach 1) 0,234 Kupferoxyd.

Es ergiebt sich hieraus nach 1) das Atomgewicht des Salzes zu 1120,76; nach 2) zu 1127,00; das berechnete Atomgewicht des Salzes ist = 1124,05.

Die Zusammensetzung des Salzes ist sonach:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
1 Aeq. Kupferoxyd =	495,70	44,11	44,10
1 » Bernsteins. =	628,35	55,89	55,90
	1124,05	100,00	100,00

Bernsteinsäure und Chromoxyd.

Die Lösung eines Chromoxydsalzes wird durch die eines bernsteinsauren Alkalis nicht verändert. Frisch gefälltes Chromoxydhydrat löst sich nur in sehr geringer Menge in einer heifsen Auflösung von Bernsteinsäure. Beim Abdampfen krystallisirt die Säure durch die geringe Menge des gelösten Chromoxydes grün gefärbt heraus, ohne damit eine chemische Verbindung eingegangen zu seyn. Eben so wenig erhielt ich eine constante Verbindung beider Körper (nämlich das Salz, welches Moser in dunkel violetten Octaedern erhalten haben will), als ich die Auflösung des Chromoxydes in Essigsäure mit Bernsteinsäure versetzte, die Lösung bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstete, den Rückstand von neuem in Wasser löste und verdampfte. Ich erhielt wiederum grün gefärbte Krystalle, die bei circa 150° die Säure in Dampfform abgaben und nichts anderes waren, als eine durch Chromoxyd grün gefärbte Bernsteinsäure.

Eisenoxyd und Bernsteinsäure.

Die Bernsteinsäure vermag mit dem Eisenoxyd mehrere

Verbindungen in (bestimmten?) Verhältnissen einzugehen, die alle, unseren jetzigen Ansichten über die Salze gemäfs, zu den basischen gerechnet werden müssen. Weder ein neutrales, noch ein saures bernsteinsaures Eisenoxyd, wie ersteres von Bucholz angegeben und fast allgemein angenommen wird, und letzteres von Wenzel angeführt worden ist, existiren.

a) Anderthalb basisch bernsteinsaures Eisenoxyd.

$$F_2O_3\,\overline{S}_2.$$

Versetzt man eine Lösung von säurefreiem Eisenchlorid mit wässrigem, bernsteinsaurem Natron, so erhält man einen gelatinösen, sehr voluminösen Niederschlag von rothbrauner (oder zimmtbrauner) Farbe, der sich sehr langsam aus der Flüssigkeit absondert, schwierig abfiltriren und beinahe oder vielmehr gar nicht vollständig mit Wasser auswaschen läfst, indem er sich auf dem Filtrum, besonders in dem untern Theil, zu einer festen, teigigen Masse zusammensetzt, die kein Wasser mehr durchläfst. Nicht viel besser gelingt das Auswaschen in dem Gefäfse selbst, in welchem die Präcipitation vorgenommen worden ist, da sich der Niederschlag nur sehr schwierig absondert und wegen seiner voluminösen Beschaffenheit viel Flüssigkeit einschliefst.

Dieser Niederschlag ist in kaltem Wasser und Weingeist unlöslich, siedendes Wasser löst einen geringen Theil desselben auf, von Essigsäure wird er in der Kälte schwer, leicht in der Wärme gelöst, von verdünnten Mineralsäuren wird er leicht aufgenommen. Nach dem Trocknen stellt er leicht zerreibliche, dunkel rothbraune Stücke, zerrieben ein dunkelziegelrothes Pulver dar, welches sehr hartnäckig Wasser zurückhält, so dafs es von demselben erst über 180° vollständig befreit werden kann, und sehr hygroskopisch ist.

Bei 200° getrocknet, welche Temperatur es sehr gut, ohne zersetzt zu werden, vertragen kann, erhielt ich:

1) aus 0,607 nach dem Glühen, bis der Rückstand keine Gewichtsabnahme mehr zeigte, 0,265 Eisenoxyd.

2) aus 0,647 auf dieselbe Weise behandelt, 0,280 Eisenoxyd.

Für das Atomgewicht ergiebt sich nach 1) die Zahl 2241,25; nach 2) 2260,88. Zieht man hiervon 1 Aeq. Eisenoxyd ab, so bleibt von 1) 1262,72, von 2) 12,82 als Rest. Diese Zahlen entsprechen der Summe von zwei Aequivalenten wasserfreier Bernsteinsäure = 1256,70 in dem Grade, dafs man über die Zusammensetzung dieses Salzes nicht im Zweifel seyn kann; es besteht demnach aus:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
1 Aeq. Eisenoxyd =	978,43	43,47	43,78
2 „ Bernsteins. =	1256,70	56,53	56,22
	2235,13	100,00	100,00.

Diese Verbindung ist, der Natur der Sache nach, dieselbe, welche man erhält wenn, bei analytischen Untersuchungen, das Eisenoxyd von dem Manganoxydul durch ein bernsteinsaures Alkali getrennt wird, die man fast allgemein für ein neutrales Salz gehalten, und von der behauptet worden, dafs sie durch siedendes Wasser in ein basisches und ein saures Salz zerlegt werde, wefshalb man zum Auswaschen des obigen Niederschlags bei quantitativen Bestimmungen des Eisens das kalte Wasser empfohlen findet. Es ist klar, dafs, wenn beim Vermischen eines bernsteinsauren Alkalis mit Eisenchlorid die obige Verbindung entsteht und alles Alkali an Säure gebunden, was nicht anders denkbar ist, sich ein Aequivalent freier Säure in der Flüssigkeit befinden mufs, in der die Salze aufgelöst waren. Es läfst sich ferner mit Gewifsheit annehmen, dafs dieses, vermöge des stärkern electro-negativen Verhaltens der Salzsäure zum Alkali, nur Bernsteinsäure seyn kann. Diese ist die Ursache, dafs durch das Auswaschen mit heifsem Wasser ein kleiner Theil des Niederschlags mit durch das Filtrum ge-

fährt wird. Die freie Bernsteinsäure besitzt die Fähigkeit auflösend, wiewohl in geringem Grad, auf das bernsteinsaure Eisenoxyd zu wirken, besonders wenn man die Einwirkung durch Wärme unterstützt, daher die auflösende Kraft desselben auf das bernsteinsaure Eisenoxyd noch erhöht wird, wenn man die Flüssigkeit, in der der gelatinöse Niederschlag suspendirt ist, zum Sieden erhitzt. Die gelatinöse Beschaffenheit desselben vermehrt sich dadurch noch mehr, und beim Filtriren des einen durchscheinenden Brei darstellenden Fluidums, geht eine klare, aber schwach röthlich gefärbte Flüssigkeit durch das Filtrum. Die Menge des aufgelösten bernsteinsauren Eisenoxydes ist nichtsdestoweniger gering im Verhältnifs zu dem auf dem Filtrum gebliebenen Rückstand, und nach dem Verdampfen des Filtrats im Wasserbade bleibt eine dunkel rothbraune Masse zurück, welche mit Weingeist ausgewaschen und bei 200° getrocknet auf 0,437 nach dem Glühen 0,192 Eisenoxyd hinterliefs. Diefs beträgt auf das Atomgewicht des Eisenoxydes bezogen 2227,00, — und diese Verbindung hat somit dieselbe Zusammensetzung als der Rückstand auf dem Filtrum, dessen Analyse vorher angegeben ist. In dem Weingeist, mit welchem dieses Salz ausgewaschen worden, war freie Bernsteinsäure nachweisbar. Diese Beobachtungen und Resultate beweisen, dafs man keinen Grund hat, die Erscheinung, welche man beim Auswaschen des bernsteinsauren Eisenoxydes mit heifsem Wasser wahrnimmt, einem Zerfallen desselben in ein saures und basisches Salz zuzuschreiben; um so weniger ist diese Annahme zu rechtfertigen, da, wie ich gleich anführen werde, der Niederschlag auch auf andere Weise bereitet, immer eine constante Zusammensetzung besitzt.

Trägt man den gelatinösen Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd in eine siedend heifse Lösung von Bernsteinsäure, und läfst ihn längere Zeit unter Umschütteln damit in Berührung, so wird, da die Menge des Auflösungsmittels vergröfsert ist,

auch eine gröfsere Menge des Niederschlags gelöst; dampft man jedoch die Auflösung zur Krystallisation ab, so scheidet sich oft, selbst beim Verdunsten im Wasserbade, der gröfste Theil des aufgelösten Eisensalzes in Flocken wieder ab und man erhält nach der Krystallisation nichts anderes, als eine durch etwas bernsteinsaures Eisenoxyd gefärbte Bernsteinsäure, die mittelst Weingeist mit der gröfsten Leichtigkeit von ersterem getrennt werden kann. — Dieses ist das saure bernsteinsaure, in Blättchen krystallisirende, Eisenoxydsalz Wenzel's.

Wird eine Lösung von Eisenchlorid mit einer Lösung von essigsaurem Natron vermischt und flüssiges bernsteinsaures Natron hinzugefügt, so erhält man einen blafs ziegelrothen, nicht gelatinösen Niederschlag, der sich gut absetzt und abfiltriren läfst. Versucht man es, denselben mit Wasser auszuwaschen, so nimmt er die gelatinöse, durchscheinende Beschaffenheit des vorigen an, ohne dafs sich dadurch, wie dieses aus den Resultaten der Analyse hervorging, seine chemische Zusammensetzung ändert. Wird der Niederschlag hingegen mit einem 60—70 pr. C. Weingeist ausgewaschen, so ändert sich die physikalische Beschaffenheit desselben nicht, er bleibt pulverig, setzt sich gut ab und läfst die Flüssigkeit ohne Schwierigkeit durch das Filtrum. Seine Zusammensetzung wurde mit den schon beschriebenen Niederschlägen ganz gleich befunden, ebenso seine chemischen Eigenschaften.

1) 0,764 des bei 200° getrockneten Niederschlags gaben nach dem Glühen 0,336 Eisenoxyd.
2) 0,619 gaben auf gleiche Weise behandelt 0,270 Eisenoxyd.

Aus dem Resultat 1) erhält man das Atomgewicht des Salzes zu 2224,74; aus dem zweiten zu 2243,08.

b. 27fach basisch? bernsteinsaures Eisenoxyd.

$$(Fe_2 O_3)_{27} \overline{S}.$$

Durch Uebergiefsen des frisch gefällten, gelatinösen, andert-

halb basischen bernsteinsauren Eisenoxydes mit einem Ueberschufs von Ammoniakflüssigkeit, verliert dasselbe seine gelatinöse Beschaffenheit zum grofsen Theil, die Farbe wird dunkler, und nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit, Auswaschen des Rückstandes, Trocknen desselben, erhält man eine schwarzbraune, leicht zerreibliche Masse, welche auf 200° erhitzt, nach dem Glühen auf 0,383, 0,357 Eisenoxyd hinterliefs.

Berechnet man hieraus das Atomgewicht des Salzes, so erhält man die Zahl 1049,89; nach Abzug des Eisenoxydes bleibt als Rest 71,46, welches nahe $^1/_9$ Aequivalent Bernsteinsäure entsprechen würde. In ganzen Aequivalenten ausgedrückt, besteht diese Verbindung demnach aus:

9 Aeq. Eisenoxyd	=	8805,87
1 „ Bernsteins.	=	678,35
		9434,22.

Behandelt man das frisch gefällte, anderthalb basische bernsteinsaure Eisenoxyd heifs mit Ammoniak, so wird ihm noch mehr als auf die vorige Weise, jedoch keineswegs der ganze Gehalt an Bernsteinsäure entzogen. Ich erhielt auf diese Weise eine der vorigen im Ansehen, nach dem Trocknen, ähnliche Masse, von der, bei 200° getrocknet, 0,559, nach dem Glühen 0,536 Eisenoxyd gaben. Es ergiebt sich hieraus das Atomgewicht dieser Verbindung zu 1020,46; nach Abzug von 978,43 = 1 Aeq. Eisenoxyd bleibt als Rest 42,03, was nahe $^1/_{15}$ Aeq. Bernsteinsäure entsprechen würde.

Ob diese zwei letztern Verbindungen der Bernsteinsäure mit Eisenoxyd wirklich constante Verbindungen in unveränderlichen Verhältnissen darstellen, wage ich nicht zu behaupten. Unter den bis jetzt bekannten Thatsachen über die Zusammensetzung der Salze finden sich keine derartige auffallende Verhältnisse zwischen Basis und Säure vor.

Bernsteinsaures Silberoxyd.

Ag O $\bar{S}$.

In einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt freie Bernsteinsäure keinen Niederschlag hervor, durch bernsteinsaures Natron entsteht sogleich ein weifser, pulveriger, nicht krystallinischer Niederschlag, der sich schnell zu Boden setzt und gut auswaschen läfst, er ist sehr schwer in Wasser und Essigsäure löslich, leicht löslich in Ammoniak und verdünnter Salpetersäure, unlöslich in Weingeist. Bei 100° verliert das lufttrockne Salz nur sehr wenig an Gewicht, bei 150° fängt es an seine weifse Farbe zu verlieren, indem es eine grünlich-graue annimmt, die in dem Verhältnifs dunkler wird, als die Temperatur steigt; dabei ist der Gewichtsverlust, den das Salz erleidet, nicht bedeutend.

1) 0,865 des bei 200° getrockneten Niederschlags gaben nach dem Glühen 0,563 metallisches Silber, welches frei von beigemengter Kohle war.
2) 0,857 des bei 100° getrockneten Salzes hinterliefsen nach dem Glühen 0,552 reines, metallisches Silber.
3) 1,215 bei 100° getrocknet hinterliefsen nach dem Glühen 0,783 reines, metallisches Silber.

Aus dem Resultat 1) erhält man das Atomgewicht des Silbersalzes zu 2076,62; aus 2) zu 2098,48; aus 3) zu 2097,35. Das der Rechnung entsprechende ist = 2079,95.

Die Zusammensetzung des Salzes ist demnach:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
1 Aeq. Silberoxyd =	1451,60	69,91	69,79
1 » Bernsteins. =	628,35	30,09	30,21
	2079,95	100,00	100,00.

Bleioxyd und Bernsteinsäure.

Mit dem Bleioxyd geht die Bernsteinsäure ebenfalls mehrere

Verbindungen ein, von denen ich zwei basische und das neutrale Salz erhalten habe; ein saures Salz, wie dieses Wenzel durch Auflösung des neutralen Salzes in überschüssiger Bernsteinsäure erhalten haben will, existirt nicht. Es lösen sich nur sehr geringe Mengen des neutralen Salzes in Bernsteinsäure, sowohl in der Kälte als Wärme, auf und nach dem Verdunsten der Lösung schiefst eine durch Bleioxyd verunreinigte Säure an, aus der das neutrale bernsteinsaure Bleioxyd durch Weingeist wieder abgeschieden werden kann.

a. Neutrales bernsteinsaures Bleioxyd.

$PbO\,\overline{S}$.

Setzt man zu einer Lösung von Bleizucker eine Auflösung von Bernsteinsäure, so scheidet sich neutrales bernsteinsaures Bleioxyd als ein weifses Pulver ab. Denselben Niederschlag erhält man durch Vermischen eines im Wasser gelösten Bleisalzes mit der Lösung eines bernsteinsauren Alkalis, oder auch wenn Bleiessig mit wässeriger Bernsteinsäure vermischt wird. Nimmt man die Präcipitation in heifsen Flüssigkeiten vor, so fällt der Niederschlag meist krystallinisch aus.

Das neutrale bernsteinsaure Bleioxyd löst sich nur in sehr geringer Menge in Wasser und Essigsäure auf, leicht in verdünnter Salpetersäure und Kalilauge, wird durch Ammoniak in ein basisches Salz verwandelt, ist unlöslich in Weingeist. Bei 100° getrocknet, verliert das lufttrockne, krystallinische Salz kaum einige Procente Wasser; der Gewichtsverlust nimmt nicht zu, wenn das Salz bis 230° erhitzt wird, über dieser Temperatur fängt es an, seine weifse Farbe zu verlieren. Das Salz ist mithin als wasserfrei anzusehen.

1) 0,962 des bei obiger Temperatur getrockneten Salzes lieferten durch Erhitzen mit Schwefelsäure 0,904 schwefelsaures Bleioxyd.
2) 0,896 auf dieselbe Weise behandelt, 0,842 schwefelsaures Bleioxyd.

Hieraus ergiebt sich nach 1) das Atomgewicht des Salzes zu 2017,36; nach 2) zu 2017,30; der Werth des berechneten Atomgewichts ist = 2022,85.

Das Salz besteht demnach aus:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
1 Aeq. Bleioxyd	= 1394,50	69,12	68,94
1 „ Bernsteins.	= 628,35	30,88	31,06
	2022,85	100,00	100,00.

b. Anderthalb basisch bernsteinsaures Bleioxyd.

$(PbO)_3 \overline{S}_2$.

Setzt man, wie ich eben erwähnte, eine Lösung von Bernsteinsäure zu Bleiessig, so entsteht, wenn die Fällung in der Wärme vorgenommen wird, ein krystallinischer Niederschlag, der genau wie das neutrale bernsteinsaure Bleioxyd zusammengesetzt ist. Ganz anders aber verhält es sich, wenn man zu dem Bleiessig eine Lösung von saurem bernsteinsaurem Natron fügt. Mischt man die beiden Flüssigkeiten warm, so entsteht ein Niederschlag, der eine pflasterartige, weiche Consistenz besitzt, sich an den Boden und die Wände des Gefäfses anlegt, in warmem Wasser wie ein Pflaster kneten läfst, in kaltem hart und spröde wird, und überhaupt mit einem Bleipflaster die gröfste Aehnlichkeit besitzt. Längere Zeit mit der Luft in Berührung läfst sich die Masse in Stücke brechen und bei 100° trocknen, ohne zusammen zu backen; in diesem Zustand läfst sich die Masse zu Pulver zerreiben. Ammoniak entzieht dem gepulverten Salz in der Wärme Säure und verwandelt es in eine noch basischere Verbindung, von Kali wird es gelöst, von Essigsäure beim Kochen in neutrales Salz verwandelt unter Entziehung von Bleioxyd; Wasser und Weingeist lösen nichts davon auf.

1) 1,459 des gepulverten Salzes, so lange im Wasserbade bis auf 100° erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr bemerkbar

war, gaben mit Schwefelsäure erhitzt 1,514 schwefelsaures Bleioxyd.

2) 1,343 des bei 130° getrockneten Salzes gaben nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure 1,404 schwefelsaures Bleioxyd.

3) 1,563 bei derselben Temperatur getrocknet, auf gleiche Weise mit Schwefelsäure behandelt, gaben 1,637 schwefelsaures Bleioxyd.

Wird das bei 130° getrocknete Salz noch längere Zeit im Oelbade bis auf 220°—230° erhitzt, so entweicht noch eine gewisse Menge Wassers, dasselbe verliert dann aber seine weifse Farbe und nimmt allmählig eine dunklere an. Diesen Punkt habe ich als einen Uebergang zu einer Zersetzung des Salzes angesehen.

0,879 eines Theils des bei 130° getrockneten Salzes, verloren auf 230° so lange erhitzt, bis die Farbeveränderung des Salzes eintrat, 0,010 Wasser.

Aus den erhaltenen Resultaten ergiebt sich nach 1) das Atomgewicht des Salzes zu 1826,84; nach 2) zu 1813,34; nach 3) zu 1810,14. — In ganzen Aequivalenten ausgedrückt nach 1) zu 5480,52; nach 2) zu 5440,12; nach 3) zu 5430,42. — Der Werth des berechneten Atomgewichtes würde seyn = 5440,20.

Da nun die Gröfse 5440,20 = 3 Aeq. Bleioxyd (= 4183,5) + 2 Aeq. Bernsteinsäure (= 1256,70) ist, so müfsten, da 0,879 des bei 130° getrockneten Niederschlags auf 230° erhitzt 0,010 Wasser verloren, jene (nämlich 5440,20) bei dieser Temperatur 61,89 abgeben, was erst einem halben Aequivalent Wasser entspricht. Es wäre möglich, dafs durch anhaltendes Erhitzen des Salzes bis auf 230°—240° noch die andere Hälfte und mehr Wasser ausgetrieben werden könnte, allein die Schwierigkeit, mit welcher dieses geschieht, die auffallende Veränderung, welche mit dem Bleisalz selbst vorgeht, sprechen dafür, dafs dieses Wasser als Zersetzungsproduct aus dem Salz abgeschieden wird.

Die Zusammensetzung des Salzes wird demnach seyn:

		In 100 Theilen:	
		gef.	berechn.
3 Aeq. Bleioxyd	= 4183,50	76,97	76,90
2 » Bernsteins.	= 1256,70	23,03	23,10
	5440,20	100,00	100,00.

c. Dreifach basisch bernsteinsaures Bleioxyd.

$(Pb\,O)_3\,\overline{S}$.

Behandelt man neutrales bernsteinsaures Bleioxyd mit einem Ueberschufs von Ammoniakflüssigkeit, so wird ihm Bernsteinsäure entzogen, es bleibt ein weifses Pulver zurück, welches leicht löslich in Kali und verdünnter Salpetersäure, unlöslich in Wasser und Weingeist ist, und durch Erhitzen mit Essigsäure, wie durch Entziehen von Bleioxyd, in neutrales bernsteinsaures Bleioxyd verwandelt wird.

Bei 100° verliert das lufttrockne Salz nur wenig Wasser, bis 200° erhitzt, findet keine Gewichtsabnahme mehr statt.

1) 1,253 des bei 200° getrockneten Salzes gaben mit Schwefelsäure erhitzt 1,470 schwefelsaures Bleioxyd.
2) 0,661, auf dieselbe Weise behandelt, 0,776 schwefelsaures Bleioxyd.

Nach 1) ergiebt sich das Atomgewicht des Salzes, auf ganze Aequivalente bezogen, zu 4848,85; nach 2) zu 4851,3.

Das Salz besteht demnach aus:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
3 Aeq. Bleioxyd	= 4183,50	86,88	86,94
1 » Bernsteins.	= 628,35	13,72	13,06
	4811,85	100,00	100,00.

Quecksilberoxydul und Bernsteinsäure.

Durch Vermischen einer Lösung von salpetersaurem Queck-

silberoxydul mit bernsteinsaurer Natronlösung erhält man einen weifsen, sich schnell absetzenden Niederschlag, der sich nicht in einem Ueberschufs von Bernsteinsäure löst, unlöslich in Wasser und Weingeist ist, leicht aber von verdünnter Salpetersäure aufgenommen wird. Nach der Analyse ergab sich, dafs es ein Gemenge von basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul und bernsteinsaurem Quecksilberoxydul war. Bucholz und Gehlen hielten diesen Niederschlag für reines bernsteinsaures Quecksilberoxydul.

Quecksilberoxyd und Bernsteinsäure.

Gmelin und Berzelius führen in ihren Lehrbüchern an, dafs die Verbindung von Quecksilberoxyd mit Bernsteinsäure ein weifses, in Wasser schwierig lösliches Salz sey, ohne aber die Bereitung desselben weiter anzugeben. Nach den folgenden Methoden gelang es mir nicht, das Salz rein zu erhalten.

Bernsteinsäure bringt in einer Lösung von Quecksilberchlorid keine Veränderung hervor. Frisch gefälltes Quecksilberoxydhydrat wird durch anhaltendes Kochen mit Bernsteinsäurelösung zum Theil in ein weifses Pulver verwandelt, das nach der Analyse mehr Oxyd enthält, als einem Aequivalent Bernsteinsäure entsprechen sollte, um damit ein neutrales Salz zu bilden; in der Flüssigkeit bleibt eine geringe Menge des Quecksilberoxydes gelöst. — Versetzt man eine Sublimatlösung mit bernsteinsaurem Natron, so erhält man, selbst nach dem Verdunsten eines Theils der Flüssigkeit, keinen Niederschlag, läfst man die Salzlauge stehen, so scheidet sich, bei dem gehörigen Concentrationsgrad, ein Salz in feinen, seidenartig glänzenden Nadeln aus, welches Chlor, Bernsteinsäure Quecksilberoxydul und Natron enthält und wahrscheinlich ein Doppelsalz von Quecksilberchlorid und bernsteinsaurem Natron ist.

Löst man Quecksilberoxyd bei gelinder Wärme in Essigsäure auf, versetzt die Lösung mit Bernsteinsäure, verdunstet die Auflösung bei gelinder Wärme zur Trockne, um die Essig-

säure auszutreiben, und zieht den Rückstand, um die überschüssig zugesetzte Bernsteinsäure zu entfernen, mit Weingeist aus, so erhält man als Rückstand ein weifses Pulver, welches sich nur sehr schwer in Wasser löst, frei von Essigsäure ist und bei der Behandlung mit Salzsäure ein weifses Pulver hinterläfst, welches aus Quecksilberchlorür besteht.

Antimonoxyd und Bernsteinsäure.

Mit Antimonoxyd scheint die Bernsteinsäure keine Verbindung in bestimmten Proportionen einzugehen. Brechweinsteinlösung bleibt durch Bernsteinsäure, so wie durch eine Lösung von bernsteinsaurem Natron ohne Veränderung; aus Antimonchlorür wird durch letzteres ein basisches Salz gefällt, welches noch Chlor enthält. Die Angabe von Berzelius, dafs Antimonoxyd in Bernsteinsäure löslich sei, habe ich nicht bestätigt gefunden, indem frisch gefälltes Antimonoxyd in meinen Versuchen sowohl von einer Lösung von Bernsteinsäure, als auch von saurem bernsteinsaurem Kali, in der Kälte und Wärme, nur in sehr geringer Menge aufgelöst wurden.

Es geht aus diesen, bei der Untersuchung der einzelnen Salze gewonnenen Thatsachen hervor, dafs keine derselben für die mehrbasische Natur der Bernsteinsäure spricht, und wir nicht berechtigt sind, die Bernsteinsäure aus der Klasse der einbasischen Säuren herauszunehmen und sie in eine andere Gruppe zu versetzen. Fehling, auf die im Anfang dieser Abhandlung erwähnte Beobachtung gestützt, dafs das anderthalb basische bernsteinsaure Bleioxyd (welches bei 130° getrocknet, erst durch die Formel $(PbO)_3 \overline{S}_2$ ausgedrückt werden kann) bei 220° getrocknet noch 1 Aequivalent Wasser verliere, so dafs eine Verbindung nach folgender Formel entstehe:

$$(PbO)_3 + C_8 H_3 O_5;$$

eine Verbindung also, die man sich auf die Weise entstanden denken soll, dafs aus zwei Aequivalenten Säure $= C_8 H_4 O_6$

die mit den drei Aeq. Bleioxyd verbunden sind, noch ein Aeq. Wasser ausgetreten ist, sucht deshalb der Bernsteinsäure einen Platz unter den mehrbasischen Säuren anzuweisen.

Bei der Analyse dieses Salzes habe ich die Temperaturen angegeben, bei welchen es seinen Wassergehalt abgiebt, um wasserfrei, d. h. nach der Formel $(Pb\,O)_3\,\overline{S}_2$ zusammengesetzt zu seyn, und erwähnt, dafs es von dem Zeitpunkte an, wo es diese Zusammensetzung besitzt, so lange bis auf 230° erhitzt bis es seine weifse Farbe verloren hat, noch bei weitem nicht ein Aequivalent Wasser, wie Fehling will, verliert. Fehlings Beobachtung scheint daher auf irgend einen Irrthum basirt zu seyn; — gesetzt aber auch, es sey dieses nicht der Fall, so hat derselbe noch nicht bewiesen, dafs das Aequivalent Wasser, welches nach ihm bei 220° aus dem Salz entweicht, wirklich Educt und nicht Product einer Zersetzung des Salzes ist, welches letztere weit wahrscheinlicher scheint, da, wie ich schon angegeben habe, die Farbe des Salzes in dem Verhältnifs dunkler wird, wie das Gewicht desselben abnimmt.

Aufserdem reicht ein einzelner Umstand, eine einzige Erscheinung und Beobachtung nicht hin, die Constitution einer Säure zu begründen, wir haben alle die Principien ins Auge zu fassen, auf welche diese Theorie von ihrem Begründer gestützt ist, wenn wir uns vor Irrthümern so viel als möglich sicher stellen wollen.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf den Kohlensäure- und Bernsteinsäure-Aether;

von *M. Cahours.*

(Compt. rend. 1843. p. 206.)

Ettling hat gezeigt, dafs man durch die Zersetzung des Kleesäure-Aethers vermittelst Kalium in der Wärme einen in

hohem Grade flüssigen Körper erhält, dessen Siedpunkt viel niedriger liegt, als der des genannten Aethers, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften ihn als kohlensaures Aethyloxyd bezeichnen. Meine Versuche bestätigen die Angaben Ettlings. Es bildet sich gleichzeitig mit dem Kohlensäure-Aether, Kohlenoxyd, welches sich während der ganzen Dauer der Reaction in reichlicher Menge entwickelt; in der Retorte bleibt kleesaures Kali zurück.

Der Kohlensäure-Aether ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, milden, aetherischen Geruches und brennenden Geschmakkes, leichter als Wasser und ohne Zersetzung bei einer Temperatur von 125° flüchtig. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Verschiedene Analysen dieses Körpers haben mich zu denselben Resultaten geführt, wie Ettling. Ich erwähne nur eine einzige: 0,436 Gr. Kohlensäure-Aether gaben 0,811 Kohlensäure und 0,341 Wasser.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die folgende procentische Zusammensetzung:

	Versuch.		Rechnung.
Kohle	50,72	—	50,9
Wasserstoff	8,67	—	8, 5
Sauerstoff	40,61	—	40,6
	100,00		100,0.

Ich habe ferner die Dampfdichte des Kohlensäure-Aethers bestimmt. Ich fand die Zahl 4,09; die Rechnung giebt 4,07.

5 Vol. Kohledampf = 4,140
10 „ Wasserstoff = 0,689
4 „ Sauerstoff = 3,308

$$\frac{8{,}137}{2.} = 4{,}069$$

Man sieht hieraus, dafs der Kohlensäure-Aether dieselbe Gruppirung der Molecule besitzt, wie der Kleesäure-Aether, von welchem er abstammt.

Éther carbonique bichloruré.

Kohlensäure-Aether, in welchem zwei Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten sind.

Leitet man einen Strom Chlorgas durch eine mit Kohlensäure-Aether angefüllte Glasretorte, welche dem zerstreuten Lichte ausgesetzt ist, so wird das Gas beinahe vollständig in den ersten Augenblicken unter Wärmeentwicklung absorbirt; sehr bald entbindet sich Salzsäure in reichlicher Menge, allein man mufs, um die Einwirkung zu vollenden, die Flüssigkeit im Wasserbade einer Temperatur von 70—80° aussetzen.

Wenn das Chlor keine Wirkung mehr auszuüben scheint, so mufs man den Apparat, welcher zu seiner Entwicklung gedient hat, durch einen andern ersetzen, aus welchem sich trockne Kohlensäure entbindet, die man eine Zeit lang bei 70—75° durch die Flüssigkeit streichen läfst, wie diefs Dumas für derartige Producte angerathen hat.

Von dem Chlor und der Salzsäure gereinigt, welche es aufgelöst enthielt, stellt das erhaltene Product eine farblose Flüssigkeit dar, von dem milden Geruche, der den Stoffen dieser Art eigenthümlich ist, viel schwerer als Wasser, welches ihn nicht löst, löslich dagegen in Alkohol. Wie beinahe alle chlorhaltigen Aether wird es durch Destillation zerstört, wefshalb es mir unmöglich war, durch die Bestimmung der Dichtigkeit seines Dampfes seine Zusammensetzung zu controlliren. In einem mit trocknem Chlor gefüllten Ballon dem zerstreuten Lichte usgesetzt, hatte dieser K örper nach Verlauf eines Monates keinerlei Veränderung erlitten.

Durch die Analyse ergab sich folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	Theorie
Kohle	23,36	23,31	—	23,47
Wasserstoff	2,40	2,42	—	2,35
Chlor	–	—	55,48	55,33
Sauerstoff	—	—	—	18,85
				100,00.

Éther carbonique perchloré.

Kohlensäure-Aether, in welchem der Wasserstoff durch Chlor vertreten ist.

Es wurde oben bemerkt, dafs der besprochene chlorhaltige Kohlensäure-Aether im zerstreuten Lichte von dem Chlor nicht weiter angegriffen wird; anders verhält er sich unter dem Einflufs selbst schwachen Sonnenlichtes, man beobachtet eine reichliche Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure-Dämpfen und nach Verlauf von drei bis vier Tagen hat sich bei Anwendung von etwa 10 Grm. die ganze Flüssigkeit in eine feste, krystallinische Masse verwandelt, welche nicht durch Krystallisation aus Alkohol oder Aether gereinigt werden kann, weil sie sich in eine Materie von klebriger Beschaffenheit zersetzt. Man mufs die erhaltenen Krystalle zwischen Fliefspapier pressen, sie rasch mit Aether waschen, von Neuem pressen und endlich einige Tage im leeren Raume trocknen. Auf diese Weise bereitet, stellt der Körper schneeweisse Krystallnadeln dar, von schwachem Geruch, welche an den ähnlicher, chlorhaltiger Producte erinnert. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

	I.	II.	III.	IV.	Theorie
Kohle	13,43	13,35	12,78	—	12,98
Chlor	—	—	—	76,69	76,62
Sauerstoff	—	—	—	—	10,40
Wasserstoff	0,23	0,23	0,16	—	—
					100,00.

Bernsteinsäure-Aether.

Die Chemiker sind bis jetzt getheilter Meinung über die wahre Constitution der Bernsteinsäure. Einige betrachten sie als eine einbasische Säure und geben ihr die Formel:

$$C_4\ H_4\ O_3 + H_2O$$

während sie von Anderen durch die Formel:

$$C_8\ H_6\ O_5 + 3\,H_2O$$

versinnlicht wird.

Nach der letzteren Betrachtungsweise wäre die krystallisirte Bernsteinsäure eine dreibasische Säure analog der Phosphorsäure; die von Felix d'Arcet erhaltne angeblich wasserfreie Säure würde alsdann die einbasische, der Metaphosphorsäure entsprechende Säure seyn. Diese letztere Betrachtungsweise schien mir die rationellere, sie läfst sich sehr wohl mit den Resultaten vereinigen, welche Fehling in der letzten Zeit über die Constitution der Bernsteinunterschwefelsäure und ihrer Salze veröffentlicht hat. Ich dachte, dafs zur Entscheidung dieser Frage, die Untersuchung des letzten Productes führen müsse, welches durch die Einwirkung des Chlors auf den Bernsteinsäure-Aether gebildet wird.

Im ersten Falle würde der Bernsteinsäure-Aether durch eine Formel von der Gestalt:

$$C_4\ H_4\ O_3,\ C_4\ H_{10}\ O$$

dargestellt werden, und man würde als Endproduct der Einwirkung des Chlors, vorausgesetzt, dafs es sowohl auf die Säure, als die Base wirke, einen Körper erhalten von der Zusammensetzung:

$$C_4\ Cl_4\ O_3,\ C_4\ Cl_{10}\ O$$

eine Materie also, die keinen Wasserstoff mehr enthält.

Nehmen wir dagegen die letztere Betrachtungsweise an, so gewinnt die Formel des Bernsteinsäure-Aethers folgende Gestalt:

$$C_8\ H_6\ O_5,\ 2\ C_4\ H_{10}\ O + H_2O$$

und das Wasserstoffaequivalent, welches sich in der Form von Wasser befindet, mufs der Einwirkung des Chlors widerstehen. Diese Betrachtung findet durch den Versuch ihre vollkommenste Bestätigung. Man wird aus den weiter unten mitgetheilten Analysen ersehen, dafs das letzte Product der Einwirkung des Chlors auf den Bernsteinsäure-Aether in der That nach der Formel:

$$C_8\ Cl_6\ O_5,\ 2\,C_4\ Cl_{10}\ O + H_2O$$

zusammengesetzt ist.

Ich hatte gehofft, durch Einleiten eines Stromes trockner Chlorwasserstoffsäure in eine Auflösung von einbasischer Bernsteinsäure in absolutem Alkohol einen einbasischen Bernsteinsäure-Aether zu erhalten, verschieden von demjenigen, welchen wir kennen. Meine Versuche schlugen indessen fehl; auch unter den gedachten Umständen bildet sich stets der dreibasische Bernsteinsäure-Aether, wie sich aus folgenden analytischen Resultaten ergiebt;

	Versuch		Theorie
Kohle	55,04	C_{16}	55,17
Wasserstoff	8,18	H_{28}	8,05
Sauerstoff	36,78	O_8	36,78
	100,00		100,00.

Diese Umsetzung erklärt sich leicht: es bildet sich Chloraethyl und die hierdurch freiwerdenden beiden Wasseraequivalente werfen sich auf die einbasische Bernsteinsäure, um sie in den Zustand der gewöhnlichen, dreibasischen Säure überzuführen. Man hat in der That die folgende Gleichung:

$$C_4\,H_{12}\,O_2 + Cl_2\,H_2 + C_8\,H_6\,O_5, H_2O$$
$$= C_4\,H_{10}\,Cl_2 + C_8\,H_6\,O_5, H_2O + 2H_2O.$$

Ich habe auch die Dichtigkeit des Dampfes dieses Körpers bestimmt: ich fand sie zu 6,11. Die Rechnung giebt 6,06. In der That hat man:

8 Vol.	Kohledampf	= 6,736
14 »	Wasserstoff	= 0,965
4 »	Sauerstoff	= 4,423
		12,124

$$\frac{12{,}124}{2} = 6{,}06$$

Wenn man annimmt, dafs das Atom dieses Aethers in Dampfform 4 Vol. einnimmt, wie es bei den zusammengesetzten Aethern gewöhnlich der Fall ist, so würde seine rationelle Formel folgende seyn:

$$C_8\ H_6\ O_5,\ 2C_4\ H_{10}\ O + H_2O$$

Sie ist, wie man sieht, nichts Anderes, als eine Verdoppelung der vorhergehenden Formel.

Nun weifs man, dafs die Aether aller bis jetzt untersuchten flüchtigen Säuren 4 Vol. Dampf liefern. Läfst man für die Bernsteinsäure die oben gegebene Formel gelten, so verschwindet die Anomalie, welche ihr Aether in dieser Hinsicht bis jetzt darbot.

Éther succinique perchloré.

Bernsteinsäure-Aether, in welchem 8 Aeq. Wasserstoff durch Chlor ersetzt sind.

Läfst man einen Strom gewaschenen Chlors durch eine mit Bernsteinsäure-Aether gefüllte Retorte streichen, so beobachtet man, dafs derselbe 2 Aeq. Wasserstoff gegen 2 Aeq. Chlor austauscht, wie diefs Malaguti für die zusammengesetzten Aether dargethan hat. Setzt man das erhaltene Product in einem mit Chlor gefüllten Ballon der directen Einwirkung des Sonnenlichtes aus, so erscheinen weifse, Nebel von Chlorwasserstoffsäure, und nach Verlauf einiger Tage hat sich das anfänglich flüssige Product in eine weifse krystallinische Masse verwandelt. Stark geprefst zwischen Schichten von Löschpapier und von Neuem in einem mit Chlor gefüllten Gefäfse dem Sonnenlichte ausgesetzt, erleidet sie keine weitere Veränderung.

Um diesen chlorhaltigen Bernsteinsäure-Aether im Zustand der Reinheit zu erhalten, braucht man die vorerwähnte Masse nur nochmals zwischen Filterpapier zu pressen, mit kleinen Mengen Aether zu waschen, von Neuem zu pressen und endlich aus wasserfreiem Aether krystallisiren zu lassen. Das auf diese Weise erhaltene Product stellt kleine, schneeweifse Krystallnadeln dar; sein Geruch gleicht dem der chlorhaltigen Verbindungen dieser Art. Es löst sich in Alkohol und Aether, besonders unter Mitwirkung der Wärme, aber diese Flüssigkeiten verändern es.

Bei der Analyse dieser Verbindung ergaben sich folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.
Kohle	15,15	15,22	15,37	—
Wasserstoff	0,28	0,19	0,20	—
Chlor	—	—	—	74,25
Sauerstoff	—	—	—	—

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$C_8\ Cl_6\ O_5,\ 2\,C_4\ Cl_{10}\ O + H_2\,O.$$

In der That hat man:

C_{16}	1200,0 —	15,45
H_2	12,5 —	0,16
Cl_{16}	5754,0 —	74,09
O_8	800,0 —	10,30
	7766,5 —	100,00.

Schlufsfolgerungen.

Das zuletzt erwähnte Factum in Verbindung mit Fehlings Untersuchungen über die Bernsteinunterschwefelsäure beweist, glaube ich, auf eine hinlänglich klare Weise, dafs die Bernsteinsäure nach der Formel:

$$C_8\ H_6\ O_5 + 3\,H_2\,O$$

zusammengesetzt ist, und der gewöhnlichen Phosphorsäure entspricht, während die angeblich wasserfreie Säure ein Analogon der Metaphosphorsäure bildet. Das Atom des Bernsteinsäure-Aethers würde alsdann 4 Vol. Dampf liefern und die Verbindung in die Reihe der gewöhnlichen Aether zurücktreten.

Noch will ich eine ähnliche Bemerkung hinsichtlich des Kohlensäure-Aethers machen. Das Verhalten der Oxalsäure in der Wärme, ihre Zersetzung in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Ameisensäure haben Gerhardt zu der Idee geführt, die Formel der Oxalsäure zu verdoppeln. Wir können also diese Säure durch die Formel $C_4\ H_4\ O_8$ oder $C_4\ O_6 + H_4\ O_2$ darstellen.

Der Oxalsäure-Aether würde alsdann eine doppelte Dampfdichte haben und das Atom des Kohlensäure-Aethers in gleicher Weise 4 Vol. Dampf liefern.

Zum Schlusse mögen hier noch einige Ideen über eine Classification der flüchtigen, organischen Säuren Platz finden.

Man kann, glaub' ich, diese Säuren in drei bestimmt von einander verschiedne Gruppen theilen:

Die erste und zahlreichste umfafst die Säuren, welche 4 Atome Sauerstoff enthalten; hierher gehören die Ameisensäure, die Essigsäure, Baldriansäure, Benzoësäure u. s. w. Diese Verbindungen charakterisiren sich durch die Eigenschaft, in der Wärme, bei Gegenwart eines Ueberschusses an Basis, ihren ganzen Sauerstoffgehalt zu verlieren, welcher sich in der Form von Kohlensäure mit der angewendeten Basis verbindet, während die übrigen Elemente in Gestalt eigenthümlicher Kohlenwasserstoffe entweichen. Diese Säuren sind alle einbasisch und lassen sich nicht wasserfrei erhalten. Aufserdem bilden sie alle vollkommen neutrale Aether, deren Atom 4 Vol. Dampf liefert.

Die zweite Gruppe umfafst die Säuren mit 6 At. Sauerstoff. Dieser Verbindungen sind nur wenige, sie sind alle einbasisch; hierher gehören die Salicylsäure, die Anisinsäure u. s. w. Sie besitzen die bezeichnende Eigenschaft Aether zu bilden, welche sich wie wahre Säuren verhalten. Mit einem Ueberschufs an Basis der Destillation unterworfen, liefern sie Verbindungen, welche 2 At. Sauerstoff enthalten und 4 Vol. Dampf geben.

Die dritte Gruppe endlich umfafst die Säuren, welche 8 At. Sauerstoff enthalten: sie sind dreibasisch. Hierher gehören die Bernsteinsäure, die Korksäure und wahrscheinlich auch die Camphorsäure. Sogenannte wasserfreie Bernsteinsäure, Camphorsäure u. s. w. sind nichts Anderes, als diese Säuren mit einem Aequivalent Wasser.

Die flüchtigen, organischen Säuren lassen sich hiernach durch folgende drei allgemeine Formeln repräsentiren:

$$RO_3 + H_2O$$
$$R'O_5 + H_2O$$
$$R''O_5 + 3H_2O$$

Diese Klasse von Verbindungen bietet uns demnach eine sehr bemerkenswerthe Annäherung zu den am besten studirten Säuren der anorganischen Chemie dar.

Ueber die Oxydationsproducte des Proteins im thierischen Organismus;

von *J. G. Mulder*)*.

(Vom Hrn. Verf. aus den Scheikund. Onderzoekingen gedaan in het Laborat. der Utrecht'sche Hoogeschool, Vyfde Stuk, mitgetheilt.)

Fibrin, Albumin, Caseïn sind, wie ich früher nachgewiesen habe, wesentlich verschiedene Körper, verschieden in ihrem Ge-

---

*) In dem Eingang zu dieser Abhandlung beklagt sich Dr. Mulder über die Art und Weise, wie in den letzten Jahren einige Mitglieder der französischen Akademie verfahren, um eine Menge von Versuchen und Analysen, die in Holland und Deutschland seit Jahren gemacht und längst in die Handbücher der Chemie übergegangen waren, wie sie es anstellten, um die Akademie glauben zu machen, dafs diese Versuche und Resultate mit allen ihren Folgerungen neu wären. Wir haben es für besser gehalten, diesen Eingang ganz wegzulassen, indem wohl Niemand selbst die Personen nicht, durch die sich Mulder benachtheiligt hält, im Ernste der Meinung sind, dafs irgend einem Andern als ihm da Verdienst gebühre, diefs neue Feld der Forschungen der Analyse der Thiersubstanzen eröffnet und die Zusammensetzung der Hauptbestandtheile des Thierkörpers festgestellt zu haben. Es ist Herrn Mulder vielleicht nicht bekannt, dafs der Sitzungssaal der französischen Akademie aufgehört hat, ein unbetretbares Heiligthum für dies Neugierigen, Geschäftslosen und Unwissenden zu seyn, er ist im Gegentheil jetzt ein Ort, wohin man sich Montags in Haufen begiebt, um sich

halt an Schwefel und Phosphor; sie enthalten aber denselben Grundstoff, das Protein, dessen Kenntnifs einmal den Schlüssel

---

durch irgend eine ungeheuerliche Entdeckung in Erstaunen setzen zu lassen. Früher, wo die Akademie eine Art von Centrum der Wissenschaft der Welt repräsentirte, bestanden die Besucher nur aus Männern von Fach, mehrentheils aus Fremden von Ruf und Auszeichnung, und es war den würdigen Vertretern der Wissenschaft ein unmöglicher Gedanke, diesem Publikum durch andere, als die würdigsten Mittel imponiren, oder einen blauen Dunst vormachen zu wollen. Man wufste, dafs ein jedes Wort einen Wiederhall in der Welt hatte, und dieses Gefühl der Ehre und der erhabensten Stellung war der mächtigste Schild gegen jede Unredlichkeit. Alles dieses hat sich sehr geändert. Was die Chemie und chemische Forschungen betrifft, so ist von dem Centrum aus der Kreis jetzt sehr klein geworden, er geht nicht über die Barrièren von Paris hinaus, und diese Wissenschaft trägt in Paris nur französische Farben. In der Zeit, wo man sich in Paris mit tiefen Forschungen über Substitutionstheorie, über die Analyse der Luft und über die Zusammensetzung der Kohlensäure beschäftigte, wo man also einen ungeheuren Aufwand von Zeit und Kraft nicht an die Eröffnung von neuen Gruben, nein, an die Umschaufelung von alten Halden verschwendete, damals arbeiteten wir still für uns fort und auf einmal, da nichts Nennenswerthes an dem alten Steinhaufen mehr umzuschaufeln war, sah man in Paris, dafs wir um einige Schritte weiter voran gekommen waren. Diefs ist bei dem Zustand der Oeffentlichkeit in Paris ein unverzeihliches Verbrechen gewesen, daher kam es denn, dafs durch ein falsches Nationalgefühl verleitet, diese für uns so alten Entdeckungen neu aufgeputzt und französisch gemacht wurden; es galt, das Publicum zum Applaudiren zu bringen und es glauben zu machen, dafs man den Kometen an keinem andern Orte früher gesehen. Nachdem diefs geschehen und gelungen, legt man die französische Uniform wieder ab und zieht den Rock der Redlichkeit wieder an. Jedermann sieht zuletzt, dafs es nur eine Handlung der Noth, der Selbstvertheidigung war, dafs es mit der Kränkung der Rechte der Andern so schlimm nicht gemeint war. Die Herren Dumas (der in solchen Fällen ein erstaunenswerthes Nationalgefühl entfaltet), Boussingault (welcher zu Gunsten dieses Nationalgefühls seine ganze, durch die schönsten Arbeiten erworbene Reputation opfert) und Payen (welcher die Kastanien aus dem Feuer holt) sind nämlich reiche und wohlhabende Leute und durchaus nicht aus Noth

zur Umwandlung der meisten wichtigeren Bestandtheile des thierischen Körpers abgeben mufs, aber noch nicht abgeben kann, da sie noch neu und unvollkommen ist.

Einen Beitrag zu dieser Kenntnifs findet der Leser in nachstehender Abhandlung, von der wir, des besseren Verständnisses halber, den Inhalt kurz voranschicken:

1. Das Proteintritoxyd ist allezeit im thierischen Körper vorhanden.

2. Es bildet sich in den Lungen aus Protein und dem Sauerstoff der Luft und durchläuft die Arterien, das Protein bildet so in gewisser Art ein Nahrungsmittel für den beim Athmen aufgenommenen Sauerstoff.

3. Bei Entzündungen ist davon eine viel gröfsere Menge vorhanden; seine Gegenwart scheint die Bedingung der Entzündung zu seyn.

---

oder Mangel gezwungen, das Verdienst der Andern zu Grabe zu läuten und sich selbst zu ihren Erben einzusetzen, sie alle haben durch die schönsten und verdienstvollsten Arbeiten sich einen Namen erworben, der nicht glänzender werden kann; es ist bei ihnen nur die sonderbare Stellung, zu dem nicht mehr wie sonst — europäischen — sondern neugierigen und unwissenden Publicum, was den Sitzungssaal der Akademie jetzt so unbesuchbar macht, was seinen üblen Einfluſs auf sie ausübt, sie sind nicht mehr unabhängig wie sonst. Nie sind Gay-Lussac, Thenard, Dulong, Chevreul und die andern leuchtenden Sterne, diesen kleinlichen Gefühlen des Ringens nach dem Beifall der Laffen und Gaffer zugänglich gewesen, ihr Ehrgeiz (wenn man dem reinsten wissenschaftlichen Streben diesen Namen geben will) hatte ein edleres und höheres Ziel vor Augen, ihr Name ist fleckenlos in der Gegenwart und Zukunft geblieben.

So mufs man denn auch die Geschichte der Fettbildungstheorie betrachten und in kurzer Zeit wird in der Akademie proclamirt werden, dafs die in den Pflanzen vorhandenen Blutbestandtheile auch Schwefel und die Samen der Pflanzen ohne Ausnahme auch die phosphorsauren Salze des Blutes enthalten. Eine Menge Entdeckungen dieser Art sind ihnen noch vorbehalten. J. L.

4. Es entsteht nach und nach aus Fibrin und Albumin (wahrscheinlich auch aus Casein) unter sehr verschiedenen Umständen, immer aber nur, wenn Sauerstoff zu diesen Materien Zutritt hat; z. B. beim Kochen, Aussetzen an die Luft u. s. w.

5. Diesen Bestandtheil hat Bouchardat mit Leim verwechselt.

Bouchardat*) hat nämlich nachzuweisen versucht, dafs Fibrin aus einer Protein-Verbindung und Leim zusammengesetzt sey und Dumas**) beeilte sich daraus einige Schlüsse zu ziehen, um die Ehre der Entdeckung sich zu sichern. Obwohl nun Dumas einige Wochen später diese Ansichten und die Angaben, dafs im Fibrin Leim enthalten sey, zurücknimmt, so theilt er doch Analysen dieses Bestandtheils mit; in diesen Analysen ist aber der Kohlenstoffgehalt nicht weniger als um 3 pCt. unrichtig ausgefallen. Die Resultate sind nämlich***):

	I.	II.
Kohlenstoff	47,68	48,15
Wasserstoff	6,77	6,97
Stickstoff	15,04	14,87
Sauerstoff	30,51	30,01

Nach Bouchardat liefert das Fibrin, wenn es mit Wasser aufgekocht wird, Leim. Er nahm hierzu Pseudomembrane und Entzündungshäutchen und obwohl er sagt: »à l'état normal dans la fibrine de l'homme en santé, il est quelquefois difficile d'établir nettement la presence de la gelatine,« so mufs dennoch das Fibrin Leim und nach Dumas immer mehr Stickstoff und weniger Kohlenstoff als Albumin geben.

Soferne die Versuche, welche diefs beweisen sollen, ebenso angestellt worden sind, als diejenigen, wodurch die Zusam-

*) Compt. rend. 20. Juin 1842 p. 962 und diese Ann. Bd. XLIII. S. 120.
**) Ebendas. S. 961.
***) Compt. rend. 1842. 28. Nov. p. 995.

mensetzung des Bleisaccharats bei 100° festgestellt wurde und die von Soubeiran noch immer aufrecht gehalten werden, so wird dagegen in Frankreich wohl nichts zu erinnern seyn. Wer indessen unpartheiisch darüber angestellte Untersuchungen nachliest, Untersuchungen, die nicht dienen sollten, eine Meinung zu unterstützen, oder wer dieselben vorurtheilsfrei wiederholt, wird in dem Fibrin von gesunden Menschen oder Thieren keinen Leim finden, wohl aber unter verschiedenen Umständen aus demselben einen Stoff erhalten, welcher, verschieden von Leim, viel weniger Stickstoff und mehr Kohlenstoff als letzterer enthält, einen Stoff, der für die Kenntnifs der Lehre des thierischen Lebens von der höchsten Wichtigkeit ist.

Bei den Versuchen von Bouchardat unterscheide man zweierlei: Fibrin von gesunden Individuen und als Fibrin betrachtete oder theilweise daraus bestehende Krankheitsproducte. Bouchardat fand in gesundem Fibrin eine so geringe Menge Leim, dafs seine Gegenwart bisweilen schwierig zu erkennen war, er hat aber angegeben, denselben in Entzündungshäuten und in Pseudomembranen immer beobachtet zu haben. Wie es sich mit dem gesunden Fibrin verhält, werden wir sogleich sehen.

In den Pseudomembranen mufs nothwendig Leim vorkommen. In dem Natuur- en Scheikundig Archief, Deel 4 p. 376 habe ich 1836 folgende Zusammensetzung einer Pseudomembrane mitgetheilt:

Zellengewebe	1,4
Faserstoff	28,6
Gallerte (Leim) }	70,0
Fleischextract }	
	100,0*).

*) Aus den nachstehenden Versuchen ergiebt sich, dafs für Faserstoff in diesen Analysen *Proteinbioxyd* gelesen werden mufs, und dafs in dem als Gallerte aufgeführten Stoffe Proteintritoxyd enthalten ist.

In den serösen Häuten, die entzündet sind, mufs Fibrin abgesetzt und von dem Gewebe der serösen Haut etwas zurück gelassen werden. Das Brustfell giebt beim Kochen Leim und die aus demselben durch Entzündung entstehende Pseudomembrane mufs demnach mehr oder weniger Leim liefern. Diefs wird immer der Fall seyn, wo in dem Zellgewebe Entzündung eintritt; Bouchardat hält es aber hier ebenfalls für merkwürdig, dafs er Leim fand, während das Gegentheil sehr auffallend wäre.

Ein Krankheits-Procefs in einem Gewebe, durch welchen alles zerstört wird, was in dem gesunden Gewebe vorhanden war, wird zu den gröfsten Seltenheiten gehören.

Hinsichtlich der Entzündungshaut hat sich nun aus Versuchen ergeben, die auf meine Veranlassung von Hrn. J. W. von Baumhauer unternommen und mit vieler Sorgfalt fortgesetzt wurden, dafs darin kein Leim vorkommt.

Nach der Angabe von Bouchardat wird die Entzündungshaut, durch Auswaschen unter Wasser von Serum (und also von Albumin) befreit, mit dem dreifachen Gewicht Wasser gekocht, bis die Hälfte des Wassers verdampft ist und abfiltrirt. Die erkaltete Flüssigkeit giebt mit neutralem essigsaurem Bleioxyd einen reichlichen Niederschlag; aus dem überschüssiges Bleisalz enthaltenden Filtrat läfst sich eine neue Quantität organischer Materie abscheiden, wenn man demselben so viel Ammoniak zusetzt, dafs die freie Essigsäure neutralisirt wird. Es bildet sich hierbei eine grofse Menge des nämlichen Bleisalzes, welches mittelst neutralem essigsaurem Bleioxyd zuerst entstand. Hieraus ergiebt sich schon, dafs in der Abkochung der Entzündungshaut kein Leim enthalten ist.

Will man den durch Auskochen der Entzündungshaut erhaltenen, in Wasser löslichen Bestandtheil rein haben, so mufs der zur Trockne verdampfte Auszug mit Alkohol behandelt werden. Neben einer Spur Fett wird hierdurch noch eine geringe

Quantität eines Gemenges aufgenommen, auf dessen Untersuchung wir später zurückkommen.

Die Analyse der in Wasser löslichen Materie der Entzündungshaut, gab, nach dem Ausziehen mit Alkohol und Trocknen bei 120°, Hrn. von Baumhauer folgende Resultate:

0,102 gaben 0,008 Asche.

0,512 gaben 0,880 Kohlens. und 0,287 Wasser.

Kohlenstoff	51,48
Wasserstoff. . . .	6,56.

Sie besafs alle Eigenschaften des in Wasser löslichen Körpers, den man beim Auskochen von Fibrin und Albumin erhält und welchen ich unten ausführlich beschreiben werde. Sie enthält ungefähr 15 pCt. Stickstoff.

Ohne hier eine Erklärung der Bildungsweise dieses Körpers zu versuchen, genüge es vor der Hand zu erwähnen, dafs er keim Leim ist. Dieser enthält nämlich:

		At.
Kohlenstoff	50,37	13
Wasserstoff	6,33	20
Stickstoff	17,95	4
Sauerstoff.	25,36	5

Es war nun von Wichtigkeit zu wissen, ob die Entzündungshaut, als solche der Elementar-Analyse unterworfen, Resultate gebe, die in der Mitte stehen zwischen denen von Fibrin und dem so eben genannten Körper. Seine Quantität wechselt vielleicht, aber in dem Mafse, als mehr davon mit dem Fibrin verbunden ist, mufs der Kohlenstoff- und Stickstoff-Gehalt geringer ausfallen, als in letzterem. Ich theile hier einige Analysen mit, die von Hrn. von Baumhauer mit Entzündungshäuten ausgeführt wurden, die im fein vertheilten Zustande mit kaltem Wasser lange ausgewaschen, und dann mit Alkohol ausgezogen waren; sie enthielten also weder Albumin noch Fett.

I. 0,2795 Entzündungshaut von einem Pleuriticus gaben 0,0035 Asche.

0,2775 gaben 0,5235 Kohlensäure und 0,174 Wasser.
0,359 gaben 0,003 Asche.
0,324 » 112,2 C. C. Stickgas bei 10° und 752 mm. vor dem Vers. und 191,2 C. C. bei 10°,3 und 755,7 mm. nach dem Versuch.

II. 0,426 Entzündungshaut von Pferdeblut *) gaben 0,0025 Asche.
0,368 gaben 0,701 Kohlensäure und 0,232 Wasser.
0,554 » 1,0495 » » 0,3425 »

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.	
Kohlenstoff	52,53	52,95	52,68
Wasserstoff	6,93	7,04	6,90
Stickstoff	15,51	»	
Sauerstoff	25,03	»	

Hierbei mufs noch der Schwefel- und Phosphor-Gehalt in Rechnung gebracht werden, der nicht bestimmt wurde.

Aus den angeführten Resultaten ersieht man, dafs die untersuchte Entzündungshaut ein Gemenge von Fibrin oder von einem sogleich zu erwähnenden Körper, und von der in kochendem Wasser löslichen Materie ist. Beim Auskochen eines Theils der Entzündungshaut mit Wasser, fand sich, dafs von dieser letzteren viel darin enthalten ist. 8,689 von der feuchten, gut mit Wasser ausgewaschenen, aber nicht mit Alkohol behandelten Entzündungshaut von einem Pleuritischen gaben dem Hrn. von Baumhauer, nach viertelstündigem Kochen mit Wasser und Trocknen bei 120°:

In Wasser lösliche Materie . . .	0,203
In Wasser unlösliche » . . .	1,220
Wasser	7,266
	8,689.

*) Auf Pferdeblut bemerkt man meistens eine Entzündungshaut, auch bei gesunden Thieren; eine Eigenthümlichkeit, die Beachtung verdient.

In 100 Theilen also:

In Wasser lösliche Substanz	14,2
In » unlösliche »	85,8
	100,0.

Bei viertelstündigem Kochen wird aber wahrscheinlich nicht alles ausgezogen. Jedenfalls geht aber hieraus und dafs Fibrin bei viertelstündigem Kochen nur Spuren von dem in Wasser löslichen Stoffe liefert, hervor, dafs die Entzündungshaut ganz von Fibrin verschieden ist. Es ist indessen möglich, dafs die Quantität desselben in verschiedenen Entzündungshäuten abweicht.

Das Resultat dieser Untersuchung ist nun folgendes:

In der Entzündungshaut ist ein eigenthümlicher Körper enthalten, der von Fibrin, Albumin, Casein, auch von Leim und Chondrin verschieden ist; die Entzündungshaut läfst sich demnach mit Fibrin nicht verwechseln, wie diefs geschehen ist. Sie enthält neben Fett*), eingeschlossenem Albumin und einem in Wasser unlöslichen Körper, eine bis jetzt im thierischen Körper noch nicht beobachtete Materie, deren Untersuchung weiter unten ausführlich mitgetheilt wird; es ist dieselbe Materie, welche man als Oxydationsproduct des Proteins, aus Fibrin und Albumin beim Kochen mit Wasser an der Luft enthält. Diese Materie präexistirt in der Entzündungshaut.

So wichtig die Kenntnifs des in Wasser nach und nach löslichen Bestandtheils der Entzündungshaut ist, so ist doch auch die des darin unlöslichen Antheils von Interesse. Nachdem jetzigen Stande unserer Kenntnisse der Protein-Verbindungen

*) Natuur- en Scheikundig Archief, Deel 4 p. 368. — Dafs das Fett mit eine Ursache des Obenaufschwimmens der Entzündungshaut ist, wurde von Hrn. v. B. aufs neue bestätigt; er fand in der Entzündungshaut eines Pferdes:

Fett, durch Aether ausgezogen	3,276
In Aether unlöslicher Antheil	96,724.

des Bluts, hätte man Grund ihn für Fibrin zu halten; die Entzündungshaut wäre dann eine Verbindung von Fibrin mit dem in siedendem Wasser löslichen, ebenerwähnten Körper. Der in Wasser unlösliche Antheil ist aber vom Fibrin verschieden; er kommt mit dem Stoffe überein, der sich bei mehrstündigem Kochen des Fibrins mit Wasser bildet.

Wie sehr auch diese letzten Resultate anzudeuten scheinen, dafs in der Entzündungshaut zwei Stoffe enthalten sind, die beide von Fibrin abweichen, ein bei 4 stündigem Kochen in Wasser löslicher Körper (der grofsentheils aus der Entzündungshaut ausgezogen wird, also *durch Kochen* nicht entsteht, sondern darin präexistirt) und ein anderer darin unlöslicher, so glaube ich doch hierin nicht den unmittelbaren Beweis zu finden, dafs der letztere in der Entzündungshaut fertig gebildet vorhanden ist. Die Entzündungshaut wurde *gekocht*, mit Wasser und Luft in Berührung; sie mufste hierdurch so verändert werden, dafs der letztere, unlösliche Antheil nur mit obigen Eigenschaften begabt daraus entstehen kann. Die Analyse der ganzen Kruste liefert aber den Beweis, dafs das Kochen hier von keinem Einflufs war, und dafs beide, sowohl der unlösliche als auch der lösliche Körper, durch 4 stündiges Kochen erhalten, wirklich darin vorhanden sind, bevor die Entzündungshaut irgend einer Einwirkung, als der Befreiung von Fett und Albumin des Serums durch kaltes Wasser und Alkohol unterworfen war. Es reicht vor der Hand hin, hier zu erwähnen, dafs die Entzündungshaut zwei Bestandtheile enthält, welche von Fibrin verschieden sind.

Vor mehreren Jahren hat Berzelius angegeben*), dafs Fibrin oder Albumin beim Kochen mit Wasser sich theilweise auflösen. Diese Versuche habe ich 1836 wiederholt und etwas ausgedehnt**).

*) Lehrbuch Bd. IX. S. 51.

**) Natuur- en Scheikundige Archief Deel 4. p. 354.

Nach 40stündigem Kochen lieferten Fibrin, so wie mit Wasser ausgekochtes und gut gewaschenes, geronnenes Albumin:

	Fibrin	Albumin
In Wasser unlöslich	79,33	63,08
„ „ löslich	20,67	36,92.

Die wässrigen Extracte wurden zur Trockne verdampft und mit Alkohol ausgekocht; es löste sich ein Theil darin, ein anderer nicht, nämlich:

	Fibrin	Albumin
Ungelöst	59,3	66,0
Gelöst	40,7	34,0

Aus diesen, von der Angabe des Verhaltens einiger Reagentien begleiteteten Versuchen, schlofs ich: »Es giebt keine Eigenschaft des Leims, *der viele Stunden gekocht hat*, die an diesem Körper (dem in Alkohol unlöslichen) nicht wieder gefunden würde und wir können also annehmen, dafs durch Auskochen von Faserstoff und Eiweifsstoff mit Wasser, Leim entsteht.«

Bereits im vorigen Jahr wurden in dem hiesigen Laboratorium die nämlichen Versuche wiederholt, um durch die Elementar-Analyse die Zusammensetzung des lange gekochten Fibrins und der wässrigen und alkoholischen Auszüge auszumitteln. In dem erwähnten in Wasser löslichen Bestandtheil des Fibrins und Albumins glaubte ich lange gekochten Leim zu finden; seitdem aber hier dieser letztere untersucht und nachgewiesen wurde, dafs Bleisalze den lange gekochten Leim nicht niederschlagen, während die anderen Fällungsmittel sowohl auf Proteinverbindungen, als auf Leim schliefsen lassen, sind Zweifel entstanden, ob die in Wasser lösliche Materie des Fibrins und Albumins Leim sey. Diefs verlangte eine neue Untersuchung. In keinem Fall meinte ich früher, dafs Leim ein *Bestandtheil* von Fibrin oder Albumin sei, sondern dafs er unter den Zersetzungsproducten und also als neuer Körper auftrete. Endlich ist noch zu

erwähnen, dafs Gmelin schon vor langer Zeit und kürzlich Wöhler und Vogel*) beobachteten, dafs sich Albumin und Fibrin, beim Erhitzen mit wenig Wasser in verschlossenen Röhren auf 150°—200° völlig auflöse.

Zur Untersuchung wurden Fibrin und Albumin angewendet. Das Fibrin war aus Ochsenblut, das Albumin von Eiern, coagulirt und gut mit kochendem Wasser ausgewaschen. Beide wurden gekocht, die Flüssigkeit abgegossen, mit neuem Wasser gekocht u. s. w.; die Flüssigkeiten wurden zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und endlich auch dieser Auszug verdampft. Ich bezeichne sie mit unlöslichem Fibrin und Albumin, in Wasser gelöstem Theil und in Alkohol gelöstem Theil von Fibrin und Albumin.

Um diese Versuche, in Verbindung mit dem was Bouchardat gezeigt hat, gut zu verstehen, mufs erwähnt werden, dafs wenn man Fibrin oder Albumin von entzündeten oder gesundem Blut, von lutserum oder von Hühnereiern, mit Wasser kocht, man immer beim ersten 4 stündigen Kochen Stoffe erhält, die in Wasser löslich sind, während unlösliche zurückbleiben; dafs von letzteren sich, bei erneutem Kochen von 4 zu 4 Stunden, mit frischem Wasser, stets neue Quantitäten darin auflösen; dafs der rückständige unlösliche Antheil an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff ärmer, an Sauerstoff aber reicher wird, bis die Zusammensetzung endlich constant ist; dafs der in Wasser lösliche Theil von Albumin oder Fibrin, verdampft, mit Alkohol ausgezogen und mit kaltem Wasser behandelt, fast ganz darin löslich ist und ebenfalls weniger Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, aber mehr Sauerstoff als das Protein enthält; dafs endlich aus diesem letzteren durchs Kochen der in Alkohol lösliche Körper entsteht, in welchen es zuletzt ganz umgewandelt werden kann, in ein Gemenge mehrerer ei-

*) Diese Ann. Bd. XXXXI. S. 238 und 239.

genthümlicher, extractartiger Materien, deren Untersuchung später folgt. Sie sind Zersetzungsproducte, keine höheren Oxydationsstufen des Proteins. Von ihnen rührt das Ammoniak im Destillat her, das ein Product ist, nicht nur von Fibrin, wie Dumas beobachtet hat, sondern auch von Hühnereiweifs und von allen faserstoff-, eiweifsstoff-, wahrscheinlich auch käsestoffartigen Materien, welche, der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt, mehr oder weniger verändert werden und alle eine reichliche Menge Ammoniak im Destillat geben.

Um die in Wasser auflöslichen und unauflöslichen Materien näher zu erforschen, war es nothwendig, Fibrin und Albumin verschieden lange Zeit in Wasser zu kochen und die Producte der Operationen für sich zu gewinnen. Ich erwähne diefs absichtlich, weil Bouchardat zu vermuthen scheint, dafs man nur aus Fibrin und namentlich aus Fibrin von entzündetem Blut, in Wasser lösliche Materien (von ihm Leim genannt) erhalte, die man durch 4stündiges Kochen ganz ausziehen könne; es wäre sonach die Annahme begründet, dafs diese Materien in dem Fibrin präexistiren.

Untersuchen wir vorerst die verschiedenen, durch Kochen von Ochsenfibrin und Hühnereiweifs in Wasser entstehenden Producte. Die Analysen wurden angestellt mit Fibrin, welches 4 Stunden, 26 Stunden lang und im Papin'schen Topf gekocht hatte, ferner mit Albumin das 86, 127 und 150 Stunden lang in einem Kolben im Sieden erhalten wurde.

Die Analysen des Körpers, aus 4 Stunden lang gekochtem Fibrin erhalten, sind von Hrn. von Baumhauer angestellt.

In Wasser löslicher, in Alkohol unlöslicher Körper aus 4 Stunden lang gekochtem Fibrin bei 120° getrocknet

I. 0,3695 gaben 0,0115 Asche*)

*) Der bedeutende Aschengehalt rührt daher, dafs sich das Glas beim Kochen etwas auflöst.

0,530, oder aschefrei 0,514, gaben 0,9505 Kohlensäure und 0,300 Wasser.

II. 0,221 von einer zweiten Bereitung gaben 0,007 Asche.

0,462, oder aschefrei 0,448 gaben 123 C. C. Stickgas v. d. V. bei 16° und 754 mm., und 176 C. C. n. d. Vers. bei 10° und 755 mm.

0,443 gaben 0,802 Kohlensäure und 0,257 Wasser.

Diefs entspricht:

	I.	II.
Kohlenstoff	51,13	51,69
Wasserstoff	6,48	6,64
Stickstoff		15,09
Sauerstoff		26,58

Dieser in Wasser lösliche Körper kann durch essigsaures Bleioxyd gefällt werden; filtrirt man den Niederschlag ab und sättigt die freigewordene Essigsäure mit Ammoniak, so fällt eine neue Quantität der nämlichen Verbindung nieder; filtrirt man auch diese ab und zersetzt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, so bleibt ein Stoff aufgelöst, der die nämliche Zusammensetzung hat; durch das Abdampfen hat er die Fähigkeit erlangt, mittelst essigsaurem Bleioxyd vollständig gefällt zu werden.

Das ungelöst gebliebene Fibrin wurde nun von Neuem 22 Stunden lang mit Wasser gekocht, das Wasser verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Es blieb eine neue, gröfsere, Quantität als das erstemal, eines in Wasser löslichen Körpers zurück, der alle Eigenschaften des vorhergehenden besafs.

Das nach dem letzten Auskochen *ungelöst gebliebene* gab, nach dem Ausziehen mit Alkohol und Trocknen bei 120°:

0,290 gaben 0,003 Asche.

0,398 » 0,765 Kohlens. und 0,245 Wasser.

0,532 » 115 C. C. Stickgas vor dem Vers. bei 12° und 764 mm. und 185 C. C. bei 13° und 755,4 mm. nach d. Vers.

Kohlenstoff	53,69
Wasserstoff	6,90
Stickstoff	15,63
Sauerstoff	23,71

Fibrin, einige Tage im Papin'schen Topf mit Wasser gekocht, sonst aber wie vorher behandelt, gab:

0,194 des *in Wasser löslichen, in Alkohol unlöslichen Antheils* gaben 0,010 Asche:

0,606 gaben 1,078 Kohlens. und 0,351 Wasser.

0,297 » 0,006 Asche.

0,515 » 125 C. C. Stickgas bei 12° und 750 mm. vor d. Vers. und 191 C. C. bei 118° und 753 mm. nach d. Vers.

Dieſs entspricht:

Kohlenstoff	51,84
Wassersteff	6,78
Stickstoff	15,67
Sauerstoff	25,71.

In Wasser und Alkohol unlöslicher Antheil. —

0,540 gaben 0,050 Asche*).

0,412 » 0,727 Kohlens. und 0,227 Wasser.

0,523 » 112 C. C. Stickgas bei 10° und 766 mm. vor dem Vers. und 179 C. C. nach dem Vers.

Kohlenstoff	53,72
Wasserstoff	6,73
Stickstoff	14,82
Sauerstoff	24,73

Eiweifs von Hühnereiern, 150 Stunden gekocht und wie vorher behandelt.

In Wasser löslicher, in Alkohol unlöslicher Antheil. — Die wässrige Auflösung hiervon wurde mit essigsaurem Bleioxyd

*) Dieser grofse Aschengehalt ist durch Schwefelzinn, von der Verzinnung des Topfes, veranlafst.

gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit verdampft.

I. 0,180 gaben 0,005 Asche.

0,404 „ 0,734 Kohlens. und 0,240 Wasser.

Das Filtrat von dem Niederschlag durch neutrales essigsaures Bleioxyd wurde mit Ammoniak gesättigt, der entstehende Niederschlag auf dem Filtrum ausgewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit verdampft.

II. 0,156 gaben 0,003 Asche.

0,280 „ 0,517 Kohlens. und 0,163 Wasser.

0,215 von einer anderen Bereitung gaben 0,013 Asche.

0,695 gaben 126,5 C. C. Stickgas bei 13° und 771,8 mm. vor d. Vers. u. 170,5 (?) C.C. bei 17° u. 772,7 mm. nach d. Vers.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	51,38	51,99
Wasserstoff	6,78	6,60
Stickstoff	15,01	„
Sauerstoff	26,82	„

Die organische Materie in diesen Bleisalzen ist demnach geradeso zusammengesetzt, wie die der Entzündungshaut des Fibrins nach 4stündigem Kochen und des im Papin'schen Topf erhitzten Fibrins.

In Wasser und Alkohol unlöslicher Theil. — 0,557, worin 0,016 Asche, gaben 116,5 C. C. Stickgas bei 15° und 772,7 mm. vor dem Vers. und 182 C. C. bei 12° und 772,4 mm. nach d. Vers.; 0,545 gaben 1,052 Kohlens. und 0,341 Wasser.

Kohlenstoff	54,99
Wasserstoff	7,16
Stickstoff	15,33
Sauerstoff.	22,52

Von einer anderen Bereitung gab der nämliche, in Wasser unlösliche Körper aus Eiweifs nach 150stündigem Kochen und

nachdem er vorher mit Alkohol ausgezogen war, bei der Analyse:

0,268 gaben 0,006 Asche.
0,529 » 1,020 Kohlens. und 0,330 Wasser.

Kohlenstoff	54,55
Wasserstoff	7,09.

Vergleicht man die Resultate der Analyse des in Wasser löslichen und in Alkohol unlöslichen Körpers der Entzündungshaut mit den obigen, aus Fibrin nach 4 stündigem Kochen, oder im Papin'schen Topf erhitztem, so wie auch mittelst längere Zeit gekochtem Eiweifs erhaltenen, so findet man vollkommene Uebereinstimmung. Alle lassen sich durch nachstehende Formel ausdrücken:

40 At.	Kohlenstoff	51,45
64 »	Wasserstoff	6,72
10 »	Stickstoff	14,92
16 »	Sauerstoff	20,93.

Diefs ist die für das Proteintritoxyd gefundene Zusammensetzung, das man erhält, wenn eine Auflösung von Albumin, Caseïn oder Fibrin mit Chlor behandelt wird. Es bildet sich alsdann ein flockiger Niederschlag, von der Formel $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{12} + Cl_2\ O_3$; wird dieser mit Ammoniak übergossen, abgedampft und mit Alkohol ausgezogen, so löst sich Salmiak auf, während $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{15} + H_2\ O$ zurückbleibt*).

Diefs ist der nämliche Körper, der im entzündeten Blut vorkommt und sich beim Kochen von Fibrin und Albumin (wahrscheinlich auch von Caseïn) bildet. Wir behalten die Bezeichnung Proteintritoxyd bei, ohne damit jedoch etwas anders anzudeuten, als dafs darin 3 At. Sauerstoff mehr, als im Protein ent-

---

*) Siehe Bulletin 1839. p. 404 und diese Annal. Bd. XXXVI. S. 75.

halten sind. Das Protein ist ein sehr complexer Körper; es oxydirt sich wahrscheinlich nur einer seiner Bestandtheile; die neugebildete Verbindung bleibt aber mit den anderen Bestandtheilen des Proteins vereinigt. Wie man sie auch darstellen mag, aus chlorigsaurem Protein, durch Auskochen von Entzündungshaut oder durch Zersetzung von Fibrin und Albumin in der Siedhitze, immer besitzt sie die nämlichen Eigenschaften. In Verbindung mit Metalloxyden bildet sie vorzugsweise Doppelsalze, die nach der Formel $(C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{15} + MO) + (C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{15} + H_2O)$ zusammengesetzt sind.

Eine ähnliche Verbindung entsteht auch aus dem durch Auskochen von Fibrin oder Albumin mit Wasser erhaltenen Körper; es ist aber nicht möglich, dieselbe frei von aufgelöstem Glas zu erhalten, wefshalb ich sie nicht weiter untersuchte.

Die Eigenschaften des Proteintritoxyds, wie man es aus chlorigsaurem Protein mittelst Ammoniak erhält, sind die nämlichen, wie die derselben Verbindung aus Entzündungshaut, oder der durch Kochen von Fibrin und Albumin mit Wasser dargestellten. Es löst sich in kaltem Wasser auf*), nicht in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen; reagirt weder sauer noch alkalisch.

Aus der wässrigen, mehr oder weniger concentrirten Auflösung wird es immer auf gleiche Weise gefällt, durch verdünnte Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, dreibasische Phosphorsäure, Gerbsäure, Chlorwasser, Sublimat, neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd; die Auflösung des aus chlorigsaurem Protein dargestellten Proteinteitoxyds wird durch obige Reagentien durchgehends etwas stärker gefällt; beim Sättigen der beim Fäl-

*) Aus chlorigsaurem Protein ist es, nach starkem Trocknen, schwieriger in Wasser löslich und etwas gefärbt; die anderen sind weifs; je mehr es gefärbt ist, desto mehr weicht es in der Zusammensetzung von den anderen ab; es kann selbst 1 pCt. Kohlenstoff weniger geben bei der Analyse (Bulletin 1839. p. 407).

len frei werdenden Essigsäure mit Ammoniak wird alles niedergeschlagen, so dafs, wenn nicht zu viel Ammoniak zugesetzt worden war, keine organische Materie in der Flüssigkeit bleibt; die Auflösung wird ferner gefällt durch salpetersaures Silberoxyd, schwefelsaures Zinkoxyd und Eisenoxyd. Nicht gefällt wird sie durch verdünnte Essigsäure, durch neutrale Salze von Kali und Natron, durch Blutlaugensalz, welches ein so empfindliches Reagens auf Protein ist, durch Chlorbarium und Salmiak.

Das Proteintritoxyd löst sich nach und nach in Kali, Natron und Ammoniak; befreit man die letztere Auflösung von überschüssigem Ammoniak, so erhält man ein neutrales Ammoniaksalz, das mit neutralen Metalloxydsalzen Verbindungen eingeht, von denen die mittelst Proteintritoxyd aus chlorigsaurem Protein näher untersucht sind. Mit dem durch Kochen dargestellten Proteintritoxyd habe ich keine Salze bereitet, da sie nie so rein erhalten werden können.

Der Körper, welcher beim Kochen von Fibrin und Albumin in Wasser ungelöst bleibt, liefert bei erneutem Kochen eine neue Quantität der in Wasser löslichen Substanz. Der ungelöste Rückstand ist verschieden von Fibrin und Albumin, was Beachtung verdient, indem dadurch ein in den Untersuchungen von Dumas*) vorhandener Fehler aufgeklärt wird. Beim Kochen des Fibrins hat man nämlich zuerst ein Gemenge von Fibrin mit einem unlöslichen Körper, dessen Quantität bei längerem Kochen stets zunimmt, während die des Fibrins abnimmt; endlich erhält man eine Materie von constanter Zusammensetzung, welche durch nachstehende Formel ausgedrückt wird:

40	At.	Kohlenstoff	53,36
62	»	Wasserstoff	6,75
10	»	Stickstoff.	15,45
14	»	Sauerstoff	24,44

*) Compt. rend. 28. Novbr. 1842.

Von der nämlichen Zusammensetzung hat Dr. von Laer einen Körper aus den Haaren erhalten, auf den Scherer zuerst aufmerksam gemacht hat*). Man hat ihn Proteinbioxyd genannt und man gewinnt ihn aus der Auflösung der Haare in Kali, indem man zuerst durch wenig Säure das Protein ausfüllt und dann viel Säure zusetzt, wo er niedergeschlagen wird. Die 2 Aeq. Schwefel in den Haaren setzen sich mit 2 KO in 2 KS und O_2 um, welche letzte sich mit C_{40} H_{62} N_{10} O_{12} vereinigen.

Den nämlichen Körper mit 14 At. Sauerstoff erhält man auf einem ganz andern Weg durch Kochen von Fibrin in Wasser. Er ist es, der unter der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft zuerst aus Protein gebildet wird und aus ihm entsteht, durch Hinzutreten von noch 1 Aeq. Sauerstoff, der oben erwähnte in Wasser lösliche Körper. Diesen Stoff hat Dumas wahrscheinlich statt des Fibrins analysirt; er enthält weniger Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff.

In dieser Hinsicht ist das Albumin ganz und gar von Fibrin verschieden. Beim Kochen geht es nicht zuerst in Proteinbioxyd, sondern unmittelbar in Proteintritoxyd über. Das ungelöst bleibende ist unverändertes Albumin. Nichts ist nun natürlicher, als dieses Proteinbioxyd auch in der Entzündungshaut vorauszusetzen; da man das Proteintrioxyd in reichlicher Menge darin vorfindet. Die Resultate der Analysen S. 307 kommen damit überein, dafs die Entzündungshaut eine Verbindung von Proteinbioxyd und -Tritoxyd ist.

Wir ersehen hieraus, dafs in der Entzündungshaut Proteinbioxyd und -Tritoxyd vorkommt, dafs bei kurzem Auskochen von Fibrin letzteres, bei langem Kochen aber beide gebildet werden, mit Albumin aber nur Tritoxyd.

Es ist nun zu untersuchen, ob in dem Fibrin wirklich Protein-

*) Scheikund. Onderzoekingen I. 167 und diese Ann. Bd. XLV. S. 160. und Bd. XL. S. 60.

tritoxyd in gröfserer oder geringerer Menge präexistirt. Nach dem etwas geringeren (keineswegs höheren, wie Dumas angegeben hat) Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt zu schliefsen, den ich in meinen früheren Analysen fand, ist diefs nicht unwahrscheinlich; es ist aber schwierig durch die Elementaranalyse festzustellen, da das Oxyprotein in der Zusammensetzung dem Protein, nahe steht. Die von Scherer beobachtete Fähigkeit des Fibrins im feuchten Zustande Sauerstoff aufzunehmen, giebt dieser Vermuthung eine beträchtliche Stütze. Das Fibrin mufs, in Folge dieses Verhaltens, um so reicher an Sauerstoff seyn, je länger es bei seiner Bereitung im feuchten Zustande mit Luft in Berührung war.

Nach einer anderen Beobachtung von Bouchardat besitzt sehr verdünnte Salzsäure die Fähigheit, Fibrin, aber nicht coagulirtes Albumin, aufzulösen. Diese Eigenthümlichkeit ist von Wichtigkeit für die Lehre von der Verdauung, da sich daraus ergiebt, dafs die sehr verdünnte Salzsäure des Magensaftes, ohne Mitwirkung des sogenannten Pepsins (?) im Stande ist, Fibrin aufzulösen.

Mengt man $^1/_2$ Tausendtel Salzsäure, $^1/_{10}$ feuchtes Fibrin und 1 Theil Wasser, so wird das Fibrin sehr schnell gallertartig. Auch das Fleisch unterliegt einer analogen Veränderung.

Diese Beobachtung ist hier von Hrn. von Baumhauer bestätigt worden. Das Fibrin wird aufgelöst, hinterläfst aber nach Bouchardat etwas ungelöst, was er sehr mit Unrecht *Epidermose* nennt, während er den gelösten Antheil mit *Albuminose* bezeichnet. Andere verdünnte Säuren verhalten sich wie Salzsäure, nur wirken sie langsamer. Weizenkleber erleidet, nach Bouchardat, die nämliche Veränderung wie Fibrin; Epidermose beobachtete er nicht dabei. Eiweifs von Eiern und von Serum, so wie Caseïn, geben mit Salzsäure, nach Bouchardat, ebenfalls eine Auflösung von Albuminose.

Diese wichtigen Thatsachen verdienten eine nähere Unter-

suchung, um so mehr, als Bouchardat angiebt, dafs alle Auflösungen von Fibrin, Gluten, Albumin und Caseïn in schwacher Salzsäure sich gegen Reagentien ganz gleich verhalten und also dieselben Körper enthalten sollen.

Bei Wiederholung der erwähnten Versuche war es von Wichtigkeit, durch die Elementaranalyse die Natur der sogenannten Epidermose auszumitteln, eines Körpers, der fette Materien enthalten mufste und der nach Bouchardat selbst nur in sehr geringer Menge zurückbleibt; ferner mufste die sogenannte Albuminose, durch Fällen mittelst kohlensaurem Ammoniak, frei von Salzsäure, aus der Flüssigkeit abgeschieden werden.

Man hatte allen Grund zu vermuthen, dafs die Epidermose Proteinbioxyd sey. Diese Substanz ist nur in geringer Menge im Fibrin enthalten, während man fast so viel Albuminose erhält, als man Fibrin nahm. Wäre diefs so, enthielte das Fibrin Proteinbioxyd, — wenn auch nur in sehr kleiner Quantität — so könnte diefs für die Erklärung von vielen Erscheinungen des Lebens von Gewicht seyn.

Wieviel Fibrin auch hier untersucht wurde, so gelang es doch nicht so viel Epidermose zu sammeln, um damit Analysen anstellen zu können. Die Eigenschaften dieser Materie kommen aber so sehr mit denen des Proteinbioxyds überein, dafs an der Identität von beiden nicht zu zweifeln ist. Von der Epidermis weicht sie ganz ab, so dafs der Name Epidermose nicht beibehalten werden kann.

Die Albuminose von Fibrin, oder das in Salzsäure Auflösliche, durch kohlensaures Ammoniak gefällt und mit Alkohol ausgezogen, gab bei der Analyse Hrn. von Baumhauer:

Asche war keine wägbare Menge darin vorhanden.

I. 0,7545 gaben 1,464 Kohlensäure und 0,4675 Wasser.

II. 0,520 „ 1,009 „ „ 0,320 „

0,587 „ bei 14,5° und 764,9 mm. 120,5 C. C.

Stickgas vor dem Vers. und 195,2 bei 10,7° nach dem Vers. Diefs entspricht:

	I.	II.
Kohlenstoff	53,64	53,65
Wasserstoff	6,88	6,73
Stickstoff	15,88	„
Sauerstoff	23,64	„

Diese Albuminose ist demnach ebenfalls ein Oxydationsproduct des Proteins, das ohne Zweifel aus der mittelst Salzsäure entstandenen und hernach aufgelösten Materie durch den Sauerstoff der Luft gebildet wurde. Es ist Proteinbioxyd, $C_{40} H_{62} N_{10} O_{14}$.

Nach dieser Erfahrung halte ich es für wahrscheinlich, dafs in den früher beschriebenen Körpern*) ein Oxydationsproduct des Proteins enthalten ist, gebildet durch Sauerstoffaufnahme der gefällten gallertartigen Proteinverbindung; diefs verlangt jedoch eine nähere Untersuchung. Man ersieht indessen hieraus, dafs man nicht leicht eine Operation mit Protein oder einigen seiner Verbindungen, namentlich mit Fibrin, an der Luft vornehmen kann, ohne dafs sich Proteinbioxyd oder -tritoxyd in gröfserer oder geringerer Menge zugleich bildet; aus Kalilauge gefälltes Protein scheint diese Eigenschaft weniger, Fibrin aber am meisten zu besitzen.

Von der gröfsten Wichtigkeit sind die Materien, die in dem Blutwasser enthalten sind und darin aufgelöst bleiben, wenn man daraus das Fibrin, Hämatin und Albumin durch Coaguliren des Bluts in der Wärme entfernt hat. Es ist hierüber allhier eine Untersuchung im Gang und ich kann vorläufig anführen, dafs aus dem von Fibrin, Haematin und Albumin befreiten Blutwasser durch Fällung mit Metallsalzen Proteintritoxyd niedergeschlagen wird.

---

*) Bulletin 1839 p. 21 u. 22 u. diese Ann. Bd. XXXI. S. 127.

Die obigen analytischen Resultate lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Pseudomembrane enthalten Leim, von der serösen Haut herrührend, worin sie entstanden sind. Die übrigen Bestandtheile sind Producte der Entzündung und müssen die Zusammensetzung der Entzündungshaut haben.

2. Die Entzündungshaut ist eine Verbindung von 2 Oxyden des Proteins: $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{14}$ und $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{15} + H_2\ O$. Wahrscheinlich ist kein eigentliches Fibrin darin enthalten.

3. Die Entzündungshaut bildet sich aus dem Fibrin, nicht aus dem Albumin des Bluts.

4. Das Fibrin nimmt sehr leicht, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, Sauerstoff aus der Luft auf und bildet obige zwei Oxyde des Proteins. Defshalb giebt das Fibrin immer etwas weniger Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, als das Albumin, da das Fibrin nicht bei Abschlufs der Luft bereitet werden kann.

5. Die Epidermose von Bouchardat ist wahrscheinlich das erste, die Albuminose aber sicher das erste der obigen Oxyde des Proteins.

6. Albumin bildet kein Bioxyd, sondern unmittelbar Tritoxyd, wenn es Sauerstoff aufnimmt; das Albumin zeigt defshalb stets einen höheren Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff-Gehalt, als das Fibrin.

7. Man erhält diese beiden Oxydationsproducte des Proteins sehr langsam durch Kochen von Fibrin in Wasser, bei Luftzutritt; aus Albumin entsteht nur Tritoxyd.

8. Was sich nach dem Kochen des Fibrins in Wasser und Alkohol nicht auflöst, ist Bioxyd; das Albumin bleibt hierbei unverändert, sofern es unlöslich ist.

9. Die in Alkohol löslichen Körper, die beim Kochen von Fibrin oder Albumin in Wasser gekocht werden, sind Zersetzungsproducte des Trioxyproteins; daher stammt auch das

Ammoniak, das man bei der Destillation von Albumin oder Fibrin mit Wasser erhält.

10. Die genannten Oxydationsproducte des Proteins kommen stets im Blute vor; sie bilden sich in der Lunge aus Fibrin, d. h. aus dem Bestandtheile des Bluts, der sich bei der Coagulation desselben zu Fibrin, zu Fasern und Bündeln vereinigt; das in den Lungen oxydirte Fibrin ist der hauptsächlichste, wo nicht der einzige Träger des Sauerstoffs der Luft; es ist vorzugsweise der Stoff, aus dem sich Secreta bilden.

11. Im Entzündungszustand ist eine viel gröfsere Menge Oxyprotein im Körper vorhanden, als im gewöhnlichen, normalen Zustand darin gefunden wird.

Schlufsfolgerungen.

Erwägen wir die obigen Thatsachen, so ergeben sich wichtige Schlüsse. Wir sehen, dafs beim Kochen von Fibrin oder Albumin, unter Zutritt der atmosphärischen Luft, Sauerstoff von den Proteinverbindungen aufgenommen wird, in dem Maafse als das Kochen länger fortgesetzt wird und dafs endlich alles Fibrin in Oxydationsstufen des Proteins übergeht, das Albumin aber nicht.

Es ergiebt sich hieraus, dafs beim Kochen von Fleisch z. B., das Protein in zwei Oxyde verwandelt und also dem Organismus in der Nahrung nicht mehr als Protein dargeboten wird; dafs beim Genufse von gekochtem oder gebratenem Fleisch (indem beim Braten der innere Theil eine analoge Veränderung wie beim Kochen erleidet) ein Theil Protein in Bioxyd umgewandelt wird, wodurch es hart und schwer auflöslich wird; ein anderer Theil geht in lösliches Tritoxyd über und beide werden nun nicht mehr als Protein, sondern als Oxyde desselben durch die Speiseröhre aufgenommen. Das Tritoxyd oder der durch Kochen löslich gewordene Antheil mufs demnach im Fleischextract enthalten seyn. Da nun Eiweifs beim Kochen

nicht die nämliche Veränderung erleidet, wie das Fibrin, so besteht auch eine wesentliche Verschiedenheit zwischen gekochtem oder gebratenem Fleisch und gekochtem Eiweifs, als Nahrung gebraucht.

Bei Entzündung finden wir Proteinbioxyd und -tritoxyd in reichlicher Menge im Blut, Materien, die man auch beim Kochen von Fibrin und letzteres auch beim Kochen von Albumin erhält. Bouchardat fand im Fibrin einen von ihm Epidermose genannten Bestandtheil, der in verdünnter Salzsäure nicht löslich ist und der wahrscheinlich aus Proteinbioxyd besteht. Scherer hat nun gefunden *), dafs Fibrin, in Berührung mit Sauerstoff, von diesem Gase reichlich aufnimmt und dafs weniger Kohlensäure an seine Stelle tritt. Ferner beobachtete er, dafs arterieller Faserstoff, Entzündungshaut, Faserstoff durch Schlagen des Bluts erhalten, Faserstoff, der der Luft ausgesetzt oder einige Augenblicke im Sieden erhalten war, oder der mit Alkohol (einer viel Sauerstoff enthaltenden Flüssigkeit) in Berührung stand, in dem Gemenge von Denis sich nicht auflöste; eine Eigenschaft, die dem Bioxyd des Proteins zukommt. Es fand also bei allen diesen Versuchen die Bildung eines Körpers aus Protein statt, der reicher ist an Sauerstoff als letzteres. Da wir nun unter dem Einflufs der Siedhitze Oxyde des Proteins erhalten und aus der Entzündungshaut dieselben in reichlicher Menge abgeschieden haben, da ferner die Epidermose von Bouchardat nichts anderes ist als Proteinbioxyd, so ergiebt sich vorerst, dafs das Protein in dem Blut höher oxydirt werden kann; dafs das Albumin des Bluts, das beim Kochen nur Tritoxyd liefert, an dieser Veränderung wahrscheinlich keinen Theil nimmt, sondern nur das Fibrin, welches so langsam Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und beim Kochen so leicht in Bi- und Tritoxyd umge-

*) Diese Annalen Bd. XL. S. 13.

wandelt wird; ferner, dafs bei Entzündung wirklich diese höhere Oxydation statt findet und dafs die beiden Oxyde, die bei Entzündung immer in reichlicher Menge im Blut vorhanden sind, auch im gesunden Blut stets vorkommen müssen. Die beiden Zustände, der normale und der der Entzündung, sind nur darin verschieden, dafs die Quantität des im Blute vorhandenen Proteinbi- und -tritoxyds eine verschiedene ist. Zwischen diesen beiden äufsersten kann es indessen viele Zwischenzustände geben, die sich unzweifelhaft als verschiedene Krankheiten äufsern.

Das Protein des Bluts, hauptsächlich das Fibrin, ist also ein Träger von Sauerstoff. In den Pflanzen in Verbindung mit Schwefel und Phosphor den Thieren dargeboten, in den ersten Wegen aufgelöst und in der linken Unterschlüsselbein-Ader bei dem Menschen ausgeführt, mufs es in den Lungen, wo es mit Sauerstoff in Berührung kommt, theilweise oxydirt werden. Dieser Theil nimmt die Form von Proteinbioxyd (Epidermose von Bouchardat) und von Proteintritoxyd (Leim v. Bouchardat) an. Das Hämatin ist also nicht allein der Träger des Sauerstoffs, sondern auch das Protein selbst. Das arterielle Blut enthält, neben Albumin und den Elementen des Fibrins (der Materie nämlich, die beim Gerinnen des Bluts zu Fäden sich vereinigt) aufserdem noch zwei andere Stoffe, nämlich Proteinbioxyd und -tritoxyd, die den verschiedenen Theilen des Körpers zugeführt werden. Der in den Lungen aufgenommene Sauerstoff beginnt daselbst seine Einwirkung auf das Protein; es strömen noch andere Materien durch den Körper, als blos allein Protein-Schwefelphosphor, als Fibrin und Albumin; die Oxydationsstufen des Proteins nämlich, die in den Lungen aus einem von beiden oder aus beiden gebildet werden, die alsdann in dem Capillarsystem ihren Sauerstoff abgeben, um daselbst chemische Veränderungen hervorzurufen und in dem venösen

Blut weniger oder kein Oxyprotein, an dessen Stelle aber neue Producte aus dem Capillarsystem zurückzuführen.

Bei dem Athmen geht also eine wahre Oxydation des Bluts, eigentlich wohl des Proteins, vor sich und bei Entzündung, wo im Blute eine gröfsere Menge Bioxyd und Tritoxyd als im gesunden Zustande vorhanden, findet wirklich eine stärkere Oxydation desselben statt. Die ältere, auf keine Untersuchungen sich stützende, selbst von unrichtigen Thatsachen ausgehende Vorstellung von Entzündung wird nun, sonderbar genug, hierdurch bestätigt; das Blut enthält, bei Entzündung, in der That mehr Sauerstoff.

Daher rührt es, dafs bei beschleunigtem Athmungsprocefs, bei Fiebern z. B., nach starker und anhaltender Kraftanstrengung, so leicht Entzündung eintritt. Jede Fieberkrankheit mufs nothwendig die Bildung einer gröfseren Quantität Oxyprotein in dem Körper zur Folge haben und jede gröfsere Quantität Oxyprotein einen Reiz veranlassen, der zu seiner Zeit Fieber hervorbringen kann. Daher rührt es, dafs reizende Speisen und Getränke, die das Athmen in einer gegebenen Zeit beschleunigen, oder kalte Luft, wodurch mehr Sauerstoff in den Lungen an das Blut tritt, oder auch das Einathmen von reinem Sauerstoff, die Quantität von Oxyprotein im Blute vermehren und somit den ersten Anstofs im Organismus zur Entzündung abgeben. Entzündungshaut tritt ein, wenn das Oxyprotein im Blute vorherrschend ist und theilweise Entzündung, wenn es sich an einer bestimmten Stelle anhäuft. Die Folge davon ist die Bildung neuer Producte, in den serösen Häuten z. B. von Pseudomembranen, an einem andern Orte Verhärtungen, die aus der nämlichen Substanz, wie die Entzündungshaut, aus Oxyprotein bestehen müssen.

Desoxydirende Materien, die in das Blut gelangen können, müssen demnach entzündungswidrig wirken. Bei Entzündung ist nicht mehr Fibrin, sondern mehr Oxyprotein vorhanden; dieses ist der Hauptbestandtheil der Entzündungshaut, welche bei schwa-

chem Auskochen mit Wasser viel Proteintritoxyd liefert. Man wirkt nun der Entzündung entgegen, wenn man die Quantität dieses Proteintritoxyd zu vermindern, wenn man die fortdauernde Bildung desselben in den Lungen zu verhindern sucht.

Auf welche Art nun die bekannten entzündungswidrigen Mittel einen dieser beiden Zwecke erfüllen, ist nicht schwer zu erklären, jetzt wo wir das Wesen der Entzündung erkannt haben. Ich komme später hierauf näher zurück.

Durch den Aderlafs wird die Quantität des Oxyproteins geradezu vermindert; er wirkt folglich entzündungswidrig; Zunahme der Absonderung aus der Speiseröhre (spijsbuis) z. B., wirkt ebenso, indem der Stoffwechsel im Körper, also auch der Verbrauch einer gröfseren Menge Oxyprotein des Bluts, dadurch befördert wird. Es giebt, mit einem Wort, keine Vorstellung von der Wirkung eines entzündungswidrigen Mittels, die nicht mit der Anwesenheit von Oxyprotein im Blut völlig im Einklang stünde.

Wenden wir uns nun für einen Augenblick zur Betrachtung der Anwesenheit von Oxyprotein in gesundem arteriellem Blut, so erklärt sich die von den Lungen aufgenommene grofse Quantität Sauerstoff; eine Quantität, die mit dem Hämatin niemals in Beziehung gebracht werden kann. Diese Substanz ist in viel zu geringer Menge vorhanden, als dafs man daraus die bei jedem Athemzug in den Lungen aufgenommene grofse Masse von Sauerstoff ableiten könnte. Jedenfalls mufs in dem arteriellen Blute ein anderer Körper vorhanden seyn, welcher ein Träger des Sauerstoffs ist; wir haben in dem Fibrin (d. h. in der Materie, welche beim Gerinnen des Bluts Fibrin liefert) den Körper kennen gelernt, der diese Verrichtung vollbringt. Das an Oxyprotein reiche arterielle Blut tritt in die verschiedenen Organe ein, und während das nicht oxydirte Protein vielleicht die eigentlichen Secretions-Organe unverändert passirt, um in venöses Blut überzugehen, wird das Oxyprotein des arteriellen Bluts

in den Secretions-Organen seines Sauerstoffs befreit, wodurch die im Körper vorhandenen Materien oxydirt werden und die Kohlensäure der Respiration entsteht. Ob die Elemente des seines Sauerstoffs beraubten Proteins, nun wieder durch die Venen als Protein (Fibrin oder Albumin) zurückfliefsen, ist durch Versuche, durch Analysen von venösem und arteriellem Blut auszumitteln.

Wird das einmal in den Lungen gebildete Oxyprotein auf seinem Weg in dem Körper nicht wieder in Fibrin oder Albumin verwandelt, so kann das nicht oxydirte Protein des Körpers (Fibrin) zur Bildung von Muskelfaser, der oxydirte Antheil aber zur Bildung von Zellgewebe, Chondrin und der Bestandtheile des Horns dienen, während durch die Lunge und Leber die Materien aus dem Körper abgeschieden werden, welche von den proteinfreien Nahrungsstoffen und dem Rest des Oxyproteins, das zur Secretion gedient hat, im Körper zurückgeblieben sind. Diefs alles verdient eine nähere Entwicklung; hier mag es genügen, dafs oxydirtes Protein unter zwei verschiedenen Formen im Organismus vorkommt, im gesunden Zustand in geringer, bei Entzündung in grofser Menge.

Es ist nun noch auszumitteln, ob nicht auch Oxydationsproducte des Proteins, ebenso wie in den Thieren, auch in den Pflanzen vorkommen. Nach obigen Versuchen ist es indessen mehr als wahrscheinlich, dafs die Pflanzen kein Fibrin enthalten.

Chemische Notizen;

von Dr. *Rud. Boettger.*

1. Ueber eine einfache Methode, Baumwollfäden in Leinengeweben nachzuweisen.

In Bezug auf die leichte Erkennung und Nachweisung der Baumwollfäden in Leinengeweben hat man in der neuesten Zeit

vielfache Versuche angestellt; allein alle zur Zeit bekannt gewordenen Methoden tragen zu sehr den Stempel den Unvollkommenheit an sich, als dafs sie verdienten, empfohlen zu werden, ja die meisten sind so mangelhaft und unpraktisch, dabei der Gegenstand von solcher Wichtigkeit, dafs man sich sogar von Seiten grösserer, technischer Vereine veranlafst gesehen, Preise für die Beantwortung der Frage: »giebt es ein wirklich untrügliches Mittel, Baumwollfäden in Leinengeweben zu erkennen und mit Leichtigkeit nachzuweisen?« auszusetzen. Da ich nun selbst schon mehrfach, sowohl von Privatpersonen wie von Handlungshäusern, ersucht worden bin, diesem Gegenstand meine Aufmerksamkeit ebenfalls zuzuwenden und mir es auch schon im eigenen Interesse bei etwaigem Ankauf von Leinwand, von Wichtigkeit schien, ein einfaches Mittel kennen zu lernen, um ächte Leinwand von unächter, d. h. von absichtlich mit Baumwolle versetzter zu unterscheiden, so habe ich mir es angelegen seyn lassen, hierauf bezügliche Versuche anzustellen, die endlich, nach lange vergeblichem Suchen und Probiren, zu einem ganz erwünschten Resultate geführt haben. Ich werde nämlich sogleich nachweisen, dafs man in der That die Leinenfaser von der Baumwollfaser, obgleich beide ihrer chemischen Constitution nach ganz identisch sind, unter Mitanwendung eines einfachen chemischen Mittels, durch den blofsen Augenschein zu unterscheiden im Stande ist.

Die bisher vorzugsweise in den technischen und chemischen Journalen angepriesenen und empfohlenen Mittel zur Erreichung des hier in Rede stehenden Zweckes, bestanden in Folgenden: Man solle das zu prüfende Gewebe mit einer sehr gesättigten Auflösung von Zucker und Kochsalz tränken, es trocken werden lassen und alsdann die blofsgelegten sogenannten Einschufs- und Kettenfäden anbrennen. Diejenigen Fäden, die nach dieser Procedur mit einer *grauen* Farbe verkohlten, seyen *Leinenfäden*,

diejenigen aber, die mit einer *schwarzen* Farbe verkohlten, *Baumwollfäden.*

Ich habe diese Angabe einer sehr sorgfältigen Prüfung unterworfen und dabei die empfohlenen Mittel in den mannichfaltigsten Mischungsverhältnissen in Anwendung gebracht, aber nie ein unzweideutiges Resultat hervorgehen sehen; die Probe stellte sich als so überaus mangelhaft und unsicher heraus, dafs das Verfahren gänzlich zu verwerfen ist.

Ein anderes, nicht minder angerühmtes, und wie verlautet, von dem Carlsruher Gewerbvereine mit einem Preise gekröntes Mittel zur Erkennung einer Baumwollenmischung in Leinengeweben soll folgendes seyn: Man schneide von dem zu prüfenden Gewebe ein kleines viereckiges Stückchen ab, streife an den Kanten auf der Ketten- und Einschufsseite einige Fäden aus und suche die darin enthaltene Appretur durch Brühen mit siedendem Wasser, mit Seifenwasser oder alkalischer Lauge zu beseitigen. Hierauf bringe man das so vorgerichtete, mit einem Tuche hinlänglich getrocknete Stückchen Zeug in eine ungefähr ½ Zoll weite Glasröhre, welche man langsam durch Umdrehen über einer Weingeistlampe so lange erhitzt, bis der zu prüfende Gegenstand *stark strohgelb* erscheint. Weil die Körper durch die Wärme ausgedehnt werden, so sollen sich beim Einflusse derselben die durch das Spinnen etwas verdrehten Fasern des Flachses und Hanfes strecken und ihre natürliche und gerade Richtung wieder einnehmen, sie sollen sich fester aneinander legen, wodurch zugleich der Faden dünner erscheine und sein Glanz vermehrt werde; die Fasern der Baumwolle dagegen, die ungleichmäfsig zusammengedrückt und vielfach hin- und hergewunden seyen, verdrehten sich bei besagter Erwärmung noch mehr, so dafs dieselben, besonders so weit sie aus dem Gewebe hervorständen, merklich dicker und wolliger würden. — Auch dieses Verfahren habe ich bei sorgfältiger und genauer

Prüfung keineswegs als zweckdienlich erkannt, und mit mir gewifs Alle, die nach diesen Angaben gearbeitet haben.

Selbst eine auf *mikroskopischem* Wege angestellte Analyse befriedigt in dieser Beziehung keineswegs, wie man bisher allgemein anzunehmen geneigt war, denn abgesehen davon, dafs es selbst für den, der mit mikroskopischen Untersuchungen wohl umzugehen weifs, in der That schwer hält, mit völliger Gewifsheit einen Unterschied zwischen der Leinenfaser und der Baumwollfaser anzugeben und zu constatiren, so setzt ein Versuch der Art immer eine so grofse Vertrautheit mit jenem etwas complicirten Apparat und dabei einen Scharfblick des Experimentators voraus, dafs billigerweise ein gröfseres Publicum davon wohl zu dispensiren seyn dürfte.

Mit Erkennung der *Thierfaser* auf mikroskopischem Wege verhält es sich dagegen ganz anders, diese weicht nämlich in ihrer ganzen Structur zu auffallend von der Pflanzenfaser ab, als dafs sie nicht sogleich, selbst von in mikroskopischen Untersuchungen weniger Geübten, mittelst jenes Apparats sollte erkannt werden. Aber auch auf *chemischem* Wege läfst sich dieser Unterschied bekanntlich sehr leicht, besonders durch Anwendung von Salpetersäure, recht augenfällig nachweisen, indem Thierwolle, wie überhaupt fast alle Thierstoffe, durch Einwirkung von Salpetersäure mehr oder weniger stark dauernd *gelb* gefärbt werden, während Baumwolle, selbst bei längerer Einwirkung, von dieser Säure wenig oder gar nicht gelb gefärbt wird. Erhitzt man nämlich ein kleines Stück mit Baumwolle versetztes Wollengewebe nur einige wenige Minuten mit Salpetersäure, spült dasselbe mit Wasser ab, trocknet es zwischen Fliefspapier aus, so erkennt man ganz deutlich die *Baumwollfäden* an der *weifsen*, die *Wollfäden* an der *gelben* Farbe. Eine ähnliche Reaction suchte ich nun auch bei einem Gemisch von *Baumwolle* und *Leinen* zu Wege zu bringen. Salpetersäure war hier natürlich nicht an ihrem Orte; Aetzkalilösung von gewöhnlicher

Concentration (d. h. 1 Theil Kalihydrat auf 6 bis 8 Theile Wasser), defsgleichen hundert andere von mir in Anwendung gebrachte Salzlösungen und Säuren gaben ebenfalls nie ein völlig genügendes Resultat, obwohl ich bei diesen Versuchen vorläufig schon erkannte, dafs das Aetzkali vor allen geeignet seyn möchte, dem gesuchten Ziele nahe zu kommen, denn es schien mir bisweilen, als ob die Holzfaser der Baumwolle unter gewissen Bedingungen ein etwas anderes Verhalten zum Kali zeige, als die Holzfaser des Leinen.

Nach einem solchen vorläufigen Anhaltpunkte richtete ich meine Aufmerksamkeit auf die verschiedenen Concentrationsgrade der Kalilauge, und fand endlich, dafs eine *aus gleichen Gewichtstheilen Kalihydrat und Wasser bestehende Lösung in der Siedhitze die Leinenfaser ziemlich stark gelb färbt,* während die Baumwolle *fast ungefärbt* bleibt, oder doch nur so wenig gelb gefärbt erscheint, dafs man, ohne die mindeste Täuschung, schon mit unbewaffnetem Auge beide recht wohl zu unterscheiden im Stande ist, so zwar, *dafs man von jedem einzelnen Faden in dem zu prüfenden Gewebe genau Rechenschaft zu geben vermag.* Zu dem Ende bringe man ein etwa 1 Quadratzoll grofses Stück von der zu prüfenden Leinwand in eine bereits im heftigsten Sieden befindliche Mischung von *gleichen Gewichtstheilen* Kalihydrat und Wasser, lasse es hier *zwei Minuten* lang liegen, nehme es hierauf mit einem Glasstäbchen aus der Silber- oder Porzellanschale heraus, drücke es *oberflächlich, ohne es zuvor mit Wasser auszuwaschen,* leicht zwischen doppelt zusammengelegtem weifsem Fliefspapier aus, und zupfe nun sowohl auf der Ketten-, als Einschufsseite, ungefähr 6 bis 10 Fäden nach und nach aus. Hier erkennt man dann auf der Stelle, welche Fäden aus Baumwolle, und welche aus Leinen bestehen; die *dunkelgelben* sind nämlich die *Leinen-,* die *weifsen* oder *hellgelben* die *Baumwollfäden.*

Es versteht sich von selbst, dafs diese (nie fehlschlagende)

von einem Jeden überaus leicht auszuführende Probe nur anwendbar ist für *weifse* Gewebe, nicht aber für farbige.

2. *Ueber die Anfertigung geräuschlos und mit Flamme verbrennender, wohlriechender Papierzünder, so wie der sogenannten Reibzündhölzchen ohne Schwefel.*

Je öfter man sich mit Anfertigung und Untersuchung eines und desselben chemischen Präparates beschäftigt, desto vertrauter wird man bekanntlich mit den dabei erforderlichen Cautelen und Handgriffen, deren Umgehung nicht selten ein gänzliches Mifslingen der anzustellenden Versuche zur Folge hat. Man weifs, dafs die Anfertigung der Zündmasse zu den sogenannten Reibzündhölzchen lange Zeit von den Fabricanten derartiger Producte geheim gehalten wurde, und dafs ich bereits schon vor mehreren Jahren auf besondere Veranlassung, die Ergebnisse meiner defshalb angestellten Untersuchungen, vorzüglich über die so sehr beliebten und vollkommen geräuschlos verbrennenden Wiener Zündhölzer, in den Schoofs dieser Annalen niedergelegt habe*). Seitdem hat man an verschiedenen Orten, hier und auswärts, Zündpräparate aller Art angefertigt, und in der Hauptsache meinen Angaben folgend, auch recht gute Resultate hervorgehen sehen. — Nachdem dieser Gegenstand einmal öffentlich angeregt, hielten auch Andere ihre bis dahin in diesem Felde gemachten Erfahrungen nicht ferner zurück. Es schien nun auch in der That, dafs Alles, was man von einer ohne Geräusch und langsam abbrennenden Zündmasse verlangte, erschöpft sey, indefs ergab sich bald, dafs, falls man auch alle der Zündmasse angehörigen Ingredientien sorgfältig bereitet, und in gehörigen Mischungsverhältnissen mit einander verbunden, dennoch nicht selten die Masse bei ihrer Anwendung mancherlei Mängel zeigte; besonders war man nicht im Stande zu erklären, woher es komme, dafs das eine Mal die Zündmasse an den Hölzern vollkommen trocken bleibe, das andere Mal aber ungewöhnlich stark Feuch-

*) Siehe Bd. XXXVII. S. 113.

tigkeit anziehe, sich abbröckele und dann ihren Dienst gänzlich versage. Alle diese scheinbar zufällig einwirkenden Umstände zu ermitteln, besonders aber das ganze Verfahren der Anfertigung noch mehr zu vereinfachen, und wo möglich mit den wohlfeilsten Ingredientien das bestmöglichste Präparat zu liefern, ward ich von Neuem veranlafst, zahlreiche und zum Theil viel Zeit raubende Versuche der Art anzustellen, deren Hauptergebnisse ich in den nachfolgenden Zeilen mitzutheilen mir erlaube. In der unten angegebenen Stelle, so wie im 2. Hefte meiner Beiträge zur Physik und Chemie auf S. 81. habe ich als das beste Mischungsverhältnifs zu einer vollkommen geräuschlos verbrennenden Zündmasse 16 Gewichtstheile *arabisches Gummi*, 9 Th. *Phosphor*, 14 Th. *Salpeter* und 16 Th. fein geschlämmten *Braunstein* angegeben. Mir ward nun von einem Fabricanten die Aufgabe aufgestellt, eine Zündmasse zu präpariren, die bei gleicher Eigenschaft, zu einem noch wohlfeileren Preise zu liefern sey. Nach mannichfachen Abänderungen sowohl in der Quantitätsbestimmung, wie in der Wahl der einzelnen Stoffe, bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, dafs die Menge des Phosphors bedeutend vermindert, dafs ferner das theure arabische Gummi vollkommen durch guten Tischlerleim, und der Braunstein oder die Mennige durch gewöhnlichen rothen Ocher recht wohl ersetzt werden könne. Am vortheilhaftesten hat sich folgende Zusammensetzung herausgestellt: *4 Theile Phosphor, 10 Th. Salpeter, 6 Th. Leim, 5 Th. Mennige (oder Ocher) und 2 Th. Schmalte.* Um nun hieraus eine gleichförmige, sich vollkommen ruhig entzündende und selbst nach langer Zeit nicht klebrig oder feucht werdende Zündmasse zu bereiten, verfahre man folgendermafsen: Man quelle 24 Stunden zuvor die abgewogene Menge Leim in ganz wenig Wasser auf, so dafs derselbe die Gestalt einer weichen Gallerte zeigt, bringe diese in einen kleinen porzellanenen Mörser, den man durch eine untergestellte Lampe oder auf einem Stubenofen so lange erwärmt,

bis die Gallerte zerflossen; hierauf setze man die übrigen Bestandtheile, nämlich zuerst den Phosphor, sodann den Salpeter, die Mennige und Schmalte hinzu und reibe nun Alles *so lange anhaltend mit einer porzellanenen Reibkeule und unter fortwährendem Erwärmen des Mörsers durcheinander, bis das Ganze eine vollkommen homogene, fast fadenziehende, dickflüssige Masse bildet, und hüte sich ja, die Temperatur nicht höher, als höchstens bis auf + 60° R. zu steigern.* Sobald nämlich die Masse einer höhern Temperatur ausgesetzt wird, bemerkt man, dafs sich einzelne Phosphorpartikelchen entzünden. Stimmt man in einem solchem Falle die Temperatur nicht sogleich herab, oder unterläfst man, die brennenden Phosphorpartikelchen mit der Reibkeule niederwärts in die flüssige Masse zu drücken oder auszulöschen, so erhält man nachher eine Zündmasse, die mehr oder weniger klebrig bleibt, indem durch das theilweise Entzünden des Phosphors dieser sich in Phosphorsäure verwandelt, von der bekannt ist, dafs sie mit Begierde Feuchtigkeit aus der Luft condensirt und immer flüssiger wird. Hat man daher durch ein vorsichtiges Leiten der Temperatur und durch sorgfältiges anhaltendes Umrühren einer solchen partiellen Entzündung des Phosphors vorgebeugt, dann gewinnt man eine Zündmasse, die auf Hölzer oder auf Schwamm aufgetragen, schon nach 8 bis 12 Stunden vollkommen trocken erscheint und auch fernerhin nicht merklich von der Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft afficirt zu werden pflegt, besonders wenn man einen recht guten Tischlerleim angewandt hatte.

Will man mit dieser Masse flammend verbrennende *Papierzünder,* die selbst einen Wohlgeruch verbreiten sollen, anfertigen, so hat man nichts weiter nöthig, als gewöhnliches *Schreibpapier* mit Benzoëtinctur auf beiden Seiten zu bestreichen, diese trocken werden zu lassen und dann mittelst eines kleinen Haarpinsels die Enden solcher Papierschnitzel mit der Zündmasse dünn zu bestreichen. Bei einer mäfsig starken Friction auf

irgend einer rauhen Fläche entzündet sich dann die trockene Masse und entflammt auch kurz darauf unmittelbar das Papierstreifchen, ohne dafs man nöthig hat, sich ursprünglich des Schwefels als Vermittler zur Entzündung des Papiers zu bedienen.

Will man mit derselben Masse *Reibzündhölzchen* anfertigen, die, ohne Schwefelüberzug, sich ebenfalls sogleich nach dem Abbrennen der Zündmasse von selbst entflammen sollen, so erhitzt man in einem möglichst flachen Blechgefäfse so viel weifses Wachs, dafs dieses in seinem flüssigen Zustande darin etwa die Höhe von ½ bis 1 Linie erreicht, fafst dann ein Bündel möglichst harzfreier Hölzchen, die sämmtlich an dem einen Ende in einer gleichen Linie stehen müssen, mit der Hand, hält sie einige Secunden lang gegen eine schwach glühende Eisenplatte, um sie ein wenig oberflächlich zu verkohlen und taucht sie dann sogleich, ebenfalls nur auf wenige Secunden, mit diesem schwach verkohlten Ende in jenes stark erhitzte, dünnflüssige Wachs, zieht sie aus diesem *schnell* wieder hervor und schleudert, durch eine kräftige, kurz geführte ruckweise Bewegung mit dem Arm, alles überflüssige Wachs von den Hölzchen ab und tupft sie dann einzeln in die vorhin erwähnte Zündmasse.

Nach genauer Befolgung des hier angegebenen Verfahrens erhält man Zündhölzer, die gar nichts zu wünschen übrig lassen.

3. *Ueber die Gewinnung der Chromsäure in grofsen, schönen Nadeln.*

Unter allen Methoden, die Chromsäure mit wenig Kosten darzustellen, verdiente bisher die von Dr. Fritzsche mitgetheilte in jeder Beziehung den Vorzug, theils wegen ihrer leichten Ausführbarkeit, theils wegen des sicheren Gelingens der, im Ganzen genommen, sehr einfachen Operationen. Er wies bekanntlich nach, dafs eine sehr concentrirte Lösung von doppeltchromsaurem Kali mit Leichtigkeit durch concentrirte Schwefelsäure zerlegt werden könne, so zwar, dafs der gröfste Theil

der Schwefelsäure mit dem Kali zu einem schwefelsauren Salze sich verbindend, die Chromsäure, als darin schwer löslich, in Gestalt von prachtvoll rothgefärbten Schuppen sich abschied. Um die auf diese Weise abgeschiedene Chromsäure nun von der mechanisch ihr noch anhängenden Schwefelsäure sowohl, wie von dem schwefelsauren Kali zu reinigen, brachte man das Ganze in einen Glastrichter, dessen untere Oeffnung man zuvor locker mit Asbest oder Glasstückchen ausgelegt hatte und liefs die Säure hier auf dem mit einer Glasplatte bedeckten Trichter so lange liegen, bis sie zu einer halbtrocknen, breiartigen Masse zusammengesintert war. Hierauf breitete man sie auf trockne, poröse Ziegelsteine aus, bedeckte sie, um sie gegen Staub zu schützen und einer Zersetzung vorzubeugen, mit einer Glasglocke und liefs sie so lange hier liegen, bis sie als ein vollkommen trockenes Pulver erschien. In diesem Zustande enthielt sie aber immer noch eine sehr grofse Menge schwefelsaures Kali, man mufste sie defshalb noch ein- oder zweimal in wenig Wasser auflösen, von dem dabei sich ausscheidenden schwefelsauren Kali trennen und über Schwefelsäure hingestellt, umkrystallisiren. In einem solchen reinen Zustande erhält man die Säure erst nach Verlauf von mehreren Wochen, und dann nur in, kleinen, warzenförmigen Gruppirungen, niemals in bestimmten Krystallen.

Nach einer in der neueren Zeit von Warrington etwas abgeänderten Weise kann man diese Säure noch schneller und dabei in Krystallen, die nicht selten die Länge eines Zolles überschreiten, gewinnen, worauf ich hier nachträglich um so mehr meine Herren Collegen aufmerksam machen möchte, als deren Bereitungsweise in einigen deutschen Journalen zum Theil sehr mangelhaft mitgetheilt ist. Man verfährt am besten folgendermafsen:

Man bereite sich in der Siedhitze eine vollkommen gesättigte Lösung von doppeltchromsaurem Kali, lasse diese ungefähr

24 Stunden ruhig stehen, d. h. so lange, bis man bei mittlerer Temperatur keine Abscheidung von festen Krystallen mehr bemerkt. Von dieser in mittlerer Temperatur vollkommen gesättigten Lösung nimmt man *genau einen Raumtheil* und giefst dieselbe nach und nach in einem dünnen Strahle in *1½ Raumth.* concentrirte englische Schwefelsäure, unter fortwährendem Umrühren der Säure. Ist Alles eingetragen, so bedeckt man das Porzellangefäfs, worin die Mischung vorgenommen wurde, augenblicklich mit einer gut schliefsenden *Holzplatte* und läfst das Ganze ruhig stehen. Schon nach Verlauf von 1 bis höchstens 3 Stunden sieht man die Chromsäure in dem bis dahin erkalteten Gefäfse in grofsen schön dunkelcarmoisinroth gefärbten Nadeln vollständig herauskrystallisirt. Die Krystalle sitzen ziemlich fest an den Innenwänden der Porzellanschale, so dafs man mit grofser Leichtigkeit die übrige darüber stehende dunkelgefärbte Flüssigkeit, die sich noch recht gut zur Entfärbung des Phosphors (nach Woehler's Angabe) benutzen läfst, davon durch schwaches Neigen des Gefäfses abgiefsen kann. Ist dieses geschehen, so bringt man die Krystalle mit einem Porzellan- oder Glasspatel auf poröse Ziegelsteine, und bedeckt sie mit einer weiten Glasglocke, bis sie vollkommen trocken erscheinen, was schon nach Verlauf von 24 Stunden geschehen zu seyn pflegt. Eine so dargestellte, in langen Nadeln krystallisirte Chromsäure enthält nur noch Spuren von Schwefelsäure, und kann leicht, Behufs analytischer Versuche, durch blofses einmaliges Auflösen in wenigem Wasser und Umkrystallisiren über Schwefelsäure vollkommen rein gewonnen werden.

4. *Darstellung des Chromoxyds in Gestalt von aufgerollten Theeblättchen.*

Arnold Maus scheint, laut Poggendorff's Annalen Bd IX. S. 131, zuerst beobachtet zu haben, dafs, wenn man doppeltchromsaures Ammoniak gelinde erhitzt, eine momentane Zer-

setzung der ganzen Masse eintritt, so zwar, dafs nur reines Chromoxyd in Rückstand bleibt. Vermehrt man kurz vor dem Eintritt der Zersetzung jenes Salzes die Hitze plötzlich, so soll, einer früheren Mittheilung von Unverdorben und Wöhler zufolge, diese Zersetzung sogar mit einer glänzenden Feuererscheinung verbunden seyn. Diese Thatsache, an die mich zufällig vor längerer Zeit Dr. Buchner erinnerte, erregte besonders defshalb meine Aufmerksamkeit in einem hohen Grade, als ich gern zu wissen wünschte, ob nicht vielleicht bei jener plötzlich eingeleiteten Zersetzung auch ein Freiwerden von Elektricität werde nachgewiesen werden können. Wenn ich nun auch in dieser letzteren Beziehung kein so glänzendes Resultat, wie diefs eine mit so grofser Energie erfolgende Zersetzung jenes Salzes erwarten liefs, habe hervorgehen sehen (indem ich bei einer auf dem Teller eines Elektroscops eingeleiteten Zersetzung jenes Salzes nur Spuren von freier Elektricität habe nachweisen können), so dürfte doch folgende kleine Beobachtung, die ich bei der Zersetzung jenes Salzes zufällig zu machen Gelegenheit hatte, Veranlassung zur Anstellung eines recht artigen Collegienversuches geben, den ich den Docenten der Chemie nicht genug empfehlen kann. Man stelle sich aus der vorhin angegebenen, in Nadeln krystallisirten Chromsäure, krystallisirtes doppeltchromsaures Ammoniak dar. Zu dem Ende löse man jene Säure in wenig Wasser auf, theile das Ganze in zwei Hälften, neutralisire die eine genau durch Ammoniak, und setze zu dieser die andere Hälfte der Säure hinzu, stelle dann das Schälchen, worin die Mischung vorgenommen, über Schwefelsäure, und bedecke das Ganze mit einer Glasglocke. Das doppeltchromsaure Ammoniak gewinnt man auf diese Weise, wenn man mit nicht gar zu geringen Quantitäten operirte, nach Verlauf von 1 oder 2 Wochen, in grofsen granatroth gefärbten Krystallen, die auf doppeltzusammengelegtem, weifsen Fliefspapier in mittlerer Temperatur getrocknet, sich

als vollkommen luftbeständig zeigen. Bringt man nun ungefähr 8 Gramme dieses krystallisirten (nicht gepulverten) Salzes in ein flaches Platinschälchen, oder auf den Deckel eines kleinen porzellanenen Glühtiegels, den man, mit einem Zängelchen festhaltend, einige Secunden lang der Flamme einer einfachen Spirituslampe aussetzt, so sieht man sehr schnell eine *höchst energische,* aber vollkommen gefahrlose, mit einer *starken Feuererscheinung* begleitete Reaction eintreten, die Krystalle blähen sich nämlich auf, und aus jedem derselben sieht man *gewaltsam nach allen Richtungen hin grüne voluminöse Massen von Chromoxyd hervorquellen, die ihrer Form nach eine so frappante Aehnlichkeit mit aufgerollten Theeblättern haben, dafs selbst ein Kenner dadurch sich täuschen lassen dürfte.* Hält man das Platinschälchen gleich beim Beginn jener auffallenden Reaction über einen flachen Porzellanteller, so läfst sich das ganze feste Zersetzungsproduct (das reine Chromoxyd) vollkommen unbeschädigt auffangen und kann so dem Zuhörerkreise überreicht werden. Ich pflege den Versuch, dessen Ausführung gewifs Niemanden gereuen dürfte, gewöhnlich wenn von der Darstellung des Chromoxyds die Rede ist, anzustellen, und verbinde damit gleichzeitig noch einen andern nicht minder interessanten Versuch, den ich hier ebenfalls kurz andeuten will. Man menge recht innig 48 Gewichtstheile Schiefspulver mit 240 Th. vollkommen staubtrocknen doppeltchromsauren Kali und 5 Th. eben so trocknen Salmiak, pulvere alles recht sorgfältig und siebe es durch ein *ganz feines* Haarsieb. Füllt man mit dieser trocknen Masse ein unten etwas spitz zugehendes Weinglas, bedeckt dieses mit einem flachen Eisenbleche und dreht dann das Glas um, so läfst sich bei etwas vorsichtiger Manipulation der Inhalt des Glases in Gestalt eines Kegels aufrichten. Legt man auf diesen dann ein kleines Stück brennenden Schwammes, so sieht man den ganzen Kegel bis zur Basis, gleich einem feuerspeienden Berge, langsam verglimmen. Langt man dann

die noch glühende, rückständige, grauschwarz aussehende Masse mit Wasser aus, so resultirt ein *prachtvoll hellgrün* aussehendes Chromoxyd in Pulverform.

5. *Einige Bemerkungen über das Vernickeln und Verplatiniren der Metalle auf galvanischem Wege.*

Seitdem man angefangen, die Naturwissenschaften mehr für das praktische Leben auszubeuten und in Künsten sowohl wie in Gewerben eine rationellere Praxis einzuführen, darf es uns auch nicht mehr wundern, dafs selbst Männer, die sonst nur rein speculativen Uetersuchungen zugänglich waren, gegenwärtig nicht selten mit grofsem Eifer und grofser Ausdauer auch die practischen Seiten der Naturwissenschaft zu cultiviren angefangen. Aller Orten beschäftigt man sich, wie bekannt, gegenwärtig mit der Vervollkommnung der Galvanoplastik, der Galvanographie und der Kunst, auf galvanischem Wege Ueberzüge edler Metalle auf unedlen zu erzeugen. Die letztere Kunst namentlich, hat, seidem uns Elkington und Ruolz auf eine neue Klasse von Salzen aufmerksam gemacht, die bei ihrer galvanischen Zerlegung Behufs der Vergoldung, Versilberung und Verkupferung der Metalle zuvor kaum geahnete Resultate hervorgehen liefsen, einen solchen Höhepunkt schon jetzt seit der so kurzen Zeit ihres Auftretens erreicht, dafs man meinen sollte, es bleibe der Forschung in diesem praktischen Gebiete des Galvanismus kaum noch etwas zu ermitteln übrig. Dafs dem aber nicht ganz so sey, ergiebt sich unter anderem daraus, dafs bis jetzt noch kein vollkommen geeignetes Nickel- und Platinsalz aufgefunden wurde, welckes zum Vernickeln und Verplatiniren unedler Metalle vorzugsweis zu verwenden gewesen wäre. Die Erfahrung hat nämlich gelehrt, dafs eine Verbindung des Cyannickels mit Cyankalium nach der Angabe von Ruolz in dieser Hinsicht keineswegs zum Ziele führt und zwar so wenig, wie das von ihm empfohlene Platinsalz.

Aus einer grofsen Reihe defshalb besonders angestellter Versuche glaube ich indefs gefunden zu haben und versichern zu können, dafs unter allen bekannten Nickelsalzen keins so sehr sich zum Vernickeln, z. B. des Kupfers und Messings, eignet, als das *schwefelsaure Nickeloxydul-Ammoniak*, wenigstens mufs das von Ruolz empfohlene Cyannickelkalium in dieser Hinsicht ganz in den Hintergrund gegen dieses Salz treten. Selbst bei einer *sehr lange andauernden* constanten Stromwirkung sieht man ein Kupferblech aus einer Auflösung von schwefelsaurem Nickeloxydul-Ammoniak *stets mit spiegelglänzender, fast silberweifser Farbe* hervorgehen. Auf diese Weise habe ich schon nach ½ stündiger Einwirkung eines nicht gar starken galvanischen Stromes eine so starke Ablagerung von Nickel auf Kupfer zu Wege gebracht, dafs dadurch eine gewöhnliche, an einem Coconfaden aufgehängte Magnetnadel mit Heftigkeit aus dem magnetischen Meridian abgelenkt werden konnte. Ein Tropfen gewöhnlicher Salpetersäure auf den Nickelüberzug gebracht, zeigte innerhalb einer gewissen Zeit keine sichtbare Einwirkung auf das darunter liegende Metall, während ein unter einer Goldsolution eben so lange der Stromwirkung ausgesetzt gewesenes Kupferblech von der Salpetersäure fast augenblicklich noch angegriffen wurde, woraus man schliefsen darf, dafs das galvanisch ausgeschiedene Nickel schneller, inniger und gleichförmiger das Kupfer bekleidet, als das auf demselben Wege ausgeschiedene Gold. Da nun bekanntlich das reine Nickel beinahe eben so strengflüssig ist, wie das Iridium und Mangan, überhaupt aufser vor dem Knallgasgebläse durch kein Feuer, selbst nicht im Porzellanofenfeuer, in Flufs gebracht werden kann, so dürfte vielleicht die Gewinnung dieses im reinen Zustande so seltene Metall auf galvanischem Wege, z. B. in Blechform, unter anderen zur Anfertigung von Magnetnadeln und dergl. von den Technikern nicht ganz unberücksichtigt gelassen werden. Zur Erreichung dieses Zweckes wird man jedenfalls wohl nur einen

mäfsig starken, dabei aber ziemlich constant wirkenden Strom in Anwendung bringen dürfen.

Zur Gewinnung des hier in Rede stehenden Nickelsalzes genügt vollkommen das im Handel vorkommende unreine Nickelmetall. Man löse es zu dem Ende in Salpetersäure auf, lasse einige Zeit hindurch einen Strom Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung streichen, um, wo möglich, alles Kupfer und Arsenik auszuscheiden, und fälle dann die filtrirte Solution durch kohlensaures Natron, löse das wohl ausgesüfste kohlensaure Nickeloxydul in verdünnter Schwefelsäure auf und stelle das Ganze über Schwefelsäure unter einer Glasglocke zum Krystallisiren hin. Die festen Krystalle pulvere man, überschütte sie in einer Flasche nach und nach mit so viel Ammoniakflüssigkeit, als zu deren Auflösung nöthig ist. Man erhält so eine prachtvoll dunkelblau aussehende Flüssigkeit, die zu vorerwähntem Zwecke unmittelbar angewendet werden kann.

Was das *Verplatiniren* des Kupfers und Messings betrifft, so hat Ruolz hierzu bekanntlich eine Auflösung von Chlorplatinkalium in Aetzkalilauge empfohlen, indefs bemerkt schon Petzhold in seiner unlängst über diesen Gegenstand erschienenen Brochüre, dafs er nichts unversucht gelassen, um eine weifse und den Säuren widerstehende Verplatinirung auf die von Ruolz angegebene Weise herzustellen, aber alle seine Versuche seyen in dieser Hinsicht verunglückt. Diese Aeufserung Petzhold's, so wie meine eigenen lange Zeit hindurch fortgesetzten, sich aber ebenfalls keines besondern günstigen Erfolges erfreuenden Versuche veranlafsten mich, diesem Gegenstande schon seit längerer Zeit eine noch gröfsere Aufmerksamkeit als bisher zuzuwenden. Man wird sich erinnern, dafs ich schon vor mehreren Jahren öffentlich zur Sprache gebracht, man könne Kupfer und Messing auf sogenanntem nassen Wege und zwar ohne Mitanwendung eines galvanischen Stromes, mit einer dünnen, vollkommen weifsen Schicht Platins bekleiden, wenn man jene

blank gescheuerten Metalle in Wasser koche, worin man 1 Th. Platinsalmiak und 8 Th. gewöhnlichen Salmiak aufgelöst hatte. Die auf solche Weise behandelten metallenen Gegenstände sieht man schon innerhalb weniger Secunden sich mit einem festhaftenden, spiegelblanken Platinüberzuge bekleiden, indefs ist diese Platinschicht niemals so dick, dafs sie Säuren vollkommen zu widerstehen vermag. Versucht man nun, dieselbe Salzlösung behufs einer dickeren Platinablagerung mittelst eines *galvanischen Stromes* zu zerlegen, so gelingt der Versuch weit unvollkommner. Die kupfernen oder messingenen Gegenstände, die mit der negativen Elektrode der Säule im Contacte stehen, umkleiden sich nämlich in ganz kurzer Zeit mit einem mifsfarbenen schwärzlichen Ueberzuge, mit sogenanntem Platinschwarz. Ein ähnliches, obwohl etwas besseres Resultat erhielt ich, wenn ich mich einer Chlorplatinnatriumlösung bediente, indefs wollte mir auch hiermit niemals gelingen, den Platinüberzug in vollkommen metallisch glänzendem Zustande auf Kupfer- und Messingflächen hervorzubringen. Andere Salzlösungen verhielten sich ähnlich, mit Ausnahme einer in der Siedhitze bereiteten Lösung von *gewöhnlichem Platinsalmiak in Wasser, der noch einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit* in mäfsig erhitztem Zustande hinzugefügt wurden.

Bekanntlich ist das Ammoniumplatinchlorid in Wasser von mittlerer Temperatur nur wenig löslich, in siedend heifsem Wasser dagegen verhältnifsmäfsig weit mehr. Setzt man nun zu einer solchen heifsen Solution, nachdem sie etwas erkaltet, einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit und unterwirft dieselbe in noch etwas erwärmtem Zustande der Wirkung einer constanten Batterie, so sieht man das Platin sich in einem festen Zusammenhange und dabei vollkommen metallisch glänzend auf die mit der negativen Elektrode verbundene Kupferfläche niederschlagen, eine Beobachtung, die ich bereits schon vor 1½ Jahren gemacht, indefs erst in einer der Sectionssitzungen für

Chemie auf der vorjährigen Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Mainz speciell zur Sprache gebracht, und die auch, wenigstens theilweise, von Prof. Fehling bestätigt wurde, ich sage absichtlich: theilweise, weil von demselben, seiner Versicherung zufolge, noch niemals eine so starke Ablagerung jenes edeln Metalles auf Kupfer hat erzielt werden können, dafs sie kochender Salpetersäure vollkommen widerstanden hätte. Ich kann jedoch versichern, dafs als ich ein kupfernes, vorher völlig spiegelblank abgedrehtes, nicht im mindesten Risse oder Unebenheiten zeigendes und nachher sorgfältig polirtes Schälchen mittelst vorerwähnter Lösung mit einer ziemlich starken Schicht spiegelglänzenden Platins bekleidet, und hierauf den Platinüberzug nochmals mit dem Polirstahle sorgfältig überstrichen und das Schälchen von neuem der Stromwirkung einige Zeit hindurch ausgesetzt, ich ein platinplattirtes Schälchen erhielt, in welchem die stärkste Salpetersäure anhaltend gekocht werden konnte, ohne dafs im mindesten ein Angriff der Säure auf das darunterliegende Kupfer bemerkbar gewesen wäre. Das einzige Unangenehme bei Anwendung jener Platinlösung ist das, dafs man, da dieselbe im Ganzen genommen doch immer nur wenig platinhaltig ist, sich genöthigt sieht, die von Metall schnell erschöpft werdende Flüssigkeit oftmals durch frisch bereitete zu ersetzen.

6. Wie entfernt man am leichtesten die mittelst sogenannter chemischer Zeichentinte auf Leinwand aufgetragenen Schriftzüge?

Ich erinnere mich, vor einiger Zeit in irgend einer chemischen oder polytechnischen Zeitschrift eine Mittheilung in Bezug auf obige Frage gelesen zu haben, deren Beantwortung dahin ging: man solle zu dem besagten Zwecke sich des *Königswassers* bedienen. Abgesehen davon, dafs wohl schwerlich dieses heroische Aetzmittel in der Frauenwelt, namentlich zur Entfernung der Zeichen und Namen aus *feinen Battist- und Leinen-*

tüchern, je wird allgemeinen Eingang finden, kann man selbst einen Zweifel an der Wirksamkeit desselben kaum unterdrücken. Ohne jedoch selbst hierüber specielle Versuche angestellt zu haben, will ich, jene Angabe ganz auf sich beruhen lassend und eines absprechenden Urtheils darüber mich enthaltend, lieber unmittelbar zur Mittheilung eines in dieser Hinsicht durchaus *sicher* zum Ziele führenden und dabei vollkommen *unschädlichen* Mittels schreiten, das Vielen, und unter diesen gewifs auch den Chemikern sehr erwünscht seyn dürfte.

Das Mittel besteht einfach: *in einer etwas concentrirten Lösung des Liebig'schen Cyankaliums.*

Hierbei erlaube ich mir jedoch zu bemerken, dafs bei der Darstellung dieses Salzes ja ein von schwefelsaurem Kali freies Kaliumeisencyanur angewandt werde, um während des Glühprocesses der Entstehung einer Schwefelverbindung, die zu unserem Zwecke störend wirken würde, gänzlich vorzubeugen. Diese Vorsicht bei Anfertigung des Cyankaliums sollten namentlich auch die Darsteller von Gold- und Silbersolutionen behufs der galvanischen Vergoldung und Versilberung nie aufser Acht lassen.

Schriftzüge mit sogenannter chemischer Zeichentinte auf weifses Leibgeräth, Tisch- und Handtücher u. s. w. schon vor *vielen* Jahren aufgetragen, wurden bei Behandlung mit einer etwas concentrirten Lösung jenes Cyankaliums, unter schwachem Reiben des Zeuges, *ohne irgend eine Läsion selbst beim feinsten Zeuge wahrzunehmen, in sehr kurzer Zeit gänzlich entfernt.* Hätte man sich bei der Bereitung jener Zeichentinte vielleicht eines geringen Zusatzes von gewöhnlicher schwarzer Schreibtinte bedient (was man manchmal zu thun pflegt, um die frischen Schriftzüge beim Auftragen besser wahrnehmen zu können), so mufs man den von der Leinwand zu vertilgenden Fleck oder die Zeichen nachgehends noch mit einer heifsen concentrirten Lösung von Sauerkleesalz behandeln.

Auf gleiche Weise lassen sich durch mehrerwähnte Salz-

lösung auch die durch Silber- und Goldsalz-Lösungen auf der *Haut* erzeugten schwarzen und röthlichen Flecke mit grofser Leichtigkeit entfernen, nur hüte man sich in diesem letzteren Falle jenes Mittel auf *wunde* Stellen der Haut zu bringen, indem dadurch sehr leicht nachtheilige Wirkungen entstehen könnten.

7. Woher kommt es, dafs der Platinschwamm im Doebereiner'schen Feuerzeuge seinen Dienst so oft versagt, und wie läfst sich diesem vorbeugen?

Ich habe neulich die Beobachtung gemacht, dafs es bei der Füllung und Instandsetzung der so sehr beliebten Doebereiner'schen Platina-Zündmaschinen keineswegs einerlei ist, ob man sich dazu der *englischen, nicht rauchenden,* oder der *Nordhäuser rauchenden* Schwefelsäure bedient. Bekanntlich wurde von mir schon vor 10 Jahren zuerst darauf aufmerksam gemacht, dafs verschiedene Gasarten, namentlich Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas die merkwürdige Eigenschaft hätten, die Zündkraft des Platinschwammes gänzlich zu vernichten. Da ich nun gefunden, dafs die im Handel vorkommende gewöhnliche, *rauchende* Schwefelsäure fast ohne Ausnahme, wenn sie mit Wasser verdünnt wird, *schweflige Säure* entwickelt, die *englische, nichtrauchende* Säure aber nicht, oder doch nur höchst selten bei ihrer Vermischung mit Wasser schweflige Säure frei werden läfst, so giebt diefs einen Fingerzeig, sich für die Folge zur Füllung der Doebereiner'schen Zündmaschinen niemals der rauchenden, sondern der *englischen, nicht rauchenden* Schwefelsäure zu bedienen. Es ist bekannt, dafs die schweflige Säure durch Wasserstoff im Status nascens gröfstentheils in Schwefelwasserstoff übergeführt wird, mithin mufs auch bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure Behufs der Darstellung von verdünnter Säure die Zündkraft der Platinschwamms in jenem Feuerzeuge so aufserordentlich geschwächt werden, dafs dieser in ganz kurzer Zeit völlig unbrauchbar wird, wovon ich mich

hinlänglich überzeugt zu haben glaube. Um sich von der Wahrheit des Gesagten zu versichern, braucht man nur in dem Marsschen Apparate über einige Stückchen destillirten Zinkes ein wenig verdünnte, aus der rauchenden Säure dargestellte, Schwefelsäure zu schütten und dann über das Gasausströmungsröhrchen ein mit basisch essigsaurem Bleioxyde schwach getränktes Stück weifsen Fliefspapiers zu halten, um sogleich eine starke Bräunung desselben eintreten zu sehen; ja durch den Geruch schon läfst sich die Anwesenheit von Schwefelwasserstoffgas in diesem vorliegenden Falle ganz deutlich erkennen, was jedoch, wie gesagt, nicht der Fall ist, wenn man sich zu jenem Versuche der, aus englischer Säure bereiteten, verdünnten Schwefelsäure bedient.

8. *Einfache Nachweisung, ob Schreibpapier mit vegetabilischem oder animalischem Leime geleimt worden.*

Jüngst ward ich von einem mir befreundeten Papierhändler ersucht, ich möge ihm doch ein ganz einfaches Verfahren angeben, wodurch man ermitteln könne, ob ein Schreibpapier mit vegetabilischem oder mit animalischem Leime geleimt sei. Da derselbe bei näherer Erkundigung unter vegetabilischem Leime eine Stärkmehl-Appretur zu verstehen gab, so lag natürlich ein längst bekanntes Mittel nahe, dessen ich hier gar nicht würde Erwähnung gethan haben, wenn ich nicht selbst durch mehrere angestellte Versuche wahrhaft erstaunt worden wäre darüber, dafs gegenwärtig fast alle feineren Sorten Schreib- und Briefpapier, besonders die geglätteten Sorten und das Maschinenpapier, beim einfachen Benetzen mit einer wässrigen Jodlösung und dem gleich darauf erfolgenden Blauwerden, sich lediglich als mit Stärkmehl geleimt zu erkennen gegeben. Die älteren und zwar die mittelfeinen, aus holländischen Papierfabriken bezogenen Papiersorten fand ich fast durchgehends mit animalischem Leime geleimt.

Man wird sich also einer wässrigen Jodlösung recht gut als sympathetischer Tinte, zum Schreiben auf unsere feineren Papiersorten angewandt bedienen und solches Papier auch wohl zu Reactionsversuchen auf Jod mit Vortheil benutzen können.

9. Ueber eine auffallende Krystallisationserscheinung bei der Bildung des Chlorblei's.

Eine merkwürdige, höchst interessante und dabei ganz ähnliche Krystallisationserscheinung wie bei der Bildung des sogenannten Glauber'schen Eisenbaumes, auf welche ich vor mehreren Jahren die Aufmerksamkeit der Chemiker lenkte, gewahrt man unter gewissen Umständen bei der Bildung des Chlorbleis. Löst man nämlich in der Wärme *genau 1 Gewichtstheil krystallisirtes salpetersaures Bleioxyd im 4 Gewichtstheilen destillirten Wassers* auf, und bringt die erkaltete Salzlösung in einen mit einem flachen oder noch besser vertieften Boden versehenen Glascylinder von ungefähr 3 Zoll Weite und 4 Zoll Höhe, und wirft dann ein recht *festes, compactes Stück gewöhnlichen, sublimirten Salmiaks* von der Gröfse eines halben Quadratzolls in jene Salzlösung, so sieht man auf der Stelle, von dem Salmiak aus kleine Luftbläschen und mit diesen zugleich eine grofse Anzahl dünner, weifser Streifen durch die Flüssigkeit hindurch in die Höhe steigen. Diese weifse Streifen (mechanisch emporgerissene Chlorbleipartikelchen) nehmen von Minute zu Minute an Consistenz sowohl wie an Höhe und Mannichfaltigkeit der Form so zu, dafs sie schon nach Verlauf von kaum ¼ Stunde zu der bedeutenden Höhe von nicht selten 3 bis 4 Zoll emporgeschossen und dann *die frappanteste Aehnlichkeit mit kleinen Bäumchen mit den mannichfaltigsten Verästelungen zeigen.* Diese Bäumchen haben eine solche Festigkeit, dafs man sie, bei behutsamer Entfernung der Salzlösung, worin sie entstanden, in fester Gestalt erhalten kann.

Bekanntlich sieht man das Chlorblei beim Vermischen einer

Bleisalzlösung mit einer Salmiak*solution* stets nur in Gestalt eines feinen weifsen Pulvers auftreten, während bei genauer Befolgung des hier angegebenen Verfahrens derselbe Körper in festen, ziemlich regelmäfsig geformten Gestalten auftritt. Diese in der That ungemein überraschende und interessante Erscheinung dürfte einfach folgendermafsen zu erklären seyn. In den Zwischenräumen des festen sublimirten Salmiaks sind Luftbläschen enthalten; wirft man nun einen solchen festen Krystall in jene Salzlösung, so bildet sich anfänglich nur auf der Oberfläche dieses Krystalls eine dünne Haut von Chlorblei, diese wird nach und nach durch den Druck der Flüssigkeitssäule durchbrochen, die Luftbläschen im Salmiak werden verdrängt, reifsen bei ihrem Entweichen Salmiak-Partikelchen mechanisch mit in die Höhe, diese lösen sich auf, werden in demselben Momente zersetzt, und so den aufwärts sich bewegenden Luftbläschen folgend, häuft sich ein Partikelchen Chlorblei auf das andere und bildet endlich eine ziemlich fest zusammenhängende Vegetation. Da das ganze Phänomen ebenso belehrend als unterhaltend, und dabei schon innerhalb weniger Minuten hervorgerufen werden kann, so wollte ich hier auf dasselbe als anzustellenden Collegienversuch aufmerksam zu machen nicht unterlassen.

Untersuchung des Harzes von Dammara australis;

von *Rob. D. Thomson, M. D.*

(Gelesen vor der Philosophical Society in Glasgow. März 1843.)

Das Harz dieses Baumes (engl. *cowdie pine resin*) ist schon seit einigen Jahren denjenigen Botanikern bekannt, die mit der Vegetation von Neu-Seeland vertraut sind. Hr. Rob. Brown

theilt mir mit, dafs er sehr grofse und schöne Stücke dieser Substanz besitze, es scheint aber bis jetzt der Aufmerksamkeit der Chemiker entgangen zu seyn. Seine äufseren Eigenschaften kannte ich schon vor mehreren Jahren von einer Probe in unserer chemischen Sammlung der Universität, aber erst im letzten Frühling konnte ich eine Untersuchung damit vornehmen, als ich eine grössere Quantität davon erhielt, durch Hrn. Dr. Ernst Dieffenbach, Naturalist der Neu-Seeland Compagnie, der durch seine thätigen und unermüdlichen Forschungen während seines Aufenthaltes in Neu-Seeland so viel zur Kenntnifs dieser interessanten brittischen Colonie beigetragen hat*).

Ich verdanke Hrn. Rob. Brown die Kenntnifs, dafs dieses Harz von der *Dammara australis* abstammt, einem zur Familie der *Coniferen*, Abtheilung: *Abietinae* gehörenden Baume, der, wie ich glaube, *cowdie pine* genannt wird. In dem botanischen Garten zu Glasgow steht ein sehr schönes Exemplar dieses Baumes, an welchem ich deutliche Spuren einer harzartigen Ausschwitzung beobachten konnte. In dem nemlichen Garten befindet sich auch ein Exemplar der *Dammara orientalis*, von welcher das Dammarharz wahrscheinlich abstammt (Thomson's vegetable chemistry p. 538.) und an deren Stamm ich unzweifelhafte Beweise von der Gegenwart eines Harzes fand.

Das Harz der *Dammara australis* kommt in faustgrofsen und noch umfangreicheren Massen vor; auf dem frischen Bruche ist es durchscheinend, so wie es aus Neu-Seeland kommt ist es aber immer schwach opalisirend, was von der Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit herrühren soll. Es ist schwach bernsteingelb, leicht schmelzbar unter Verbreitung eines harz- oder terpentinartigen Geruchs. In schwachem Alkohol löst sich nur wenig auf, der grösfere Theil bleibt ungelöst; die Auflösung riecht nach Terpentin. Beim Schütteln mit heifsem

*) Dieffenbach's Travels in N. Zealand 2 Vols. 8° London.

Alkohol bildet das Harz einen schönen Firnifs, der seiner völligen Farblosigkeit halber wohl in den Gewerben Anwendung finden möchte. Gegen Terpentinöl verhält es sich ebenso. Schwefelsäure löst das Harz auf und durch Wasser werden daraus reichliche Flocken niedergeschlagen.

Das Harz der Dammara australis scheint sowohl den Charakter einer Säure, als den eines neutralen Körpers zu besitzen. Erhitzt man es mit Weingeist zum Sieden, so löst sich ein Theil des Harzes auf und es bleibt ein weifser Rückstand, der in schwächerem Weingeist unlöslich ist, mit absolutem Alkohol aber einen schönen durchsichtigen Firnifs bildet. Der in schwachem Weingeist lösliche Antheil des Harzes besitzt alle Eigenschaften einer Säure, insofern er mit Metalloxyden Verbindungen eingeht und nicht durch Ammoniak gefällt wird; der durch Wasser in der alkoholischen Lösung entstehende Niederschlag ist im Gegentheil in Ammoniak völlig auflöslich.

Die alkoholische Auflösung des sauren Antheils des Harzes röthet blaue Pflanzenfarben; ich bezeichne ihn mit Dammarsäure, während ich für das rückständige weifse Harz den Namen *Dammaran* vorschlage, zur Unterscheidung von dem Dammarin anderer Chemiker.

Ganzes Harz. — Das ganze Harz wurde für sich gepulvert, bei 100°C. getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt.

I. 9,435 Grain gaben 25,71 Kohlens. und 8,73 Wasser.
II. 5,690 „ „ 15,565 „

Diefs entspricht:

				Mittel:
Kohlenstoff	74,30	—	74,60	74,45
Wasserstoff	10,28		„	10,28
Sauerstoff	15,42		„	15,27.

Um zu sehen, ob alles Wasser ausgetrieben war, wurde eine Portion geschmolzen, einer Temperatur von 165°C. eine Zeitlang ausgesetzt und alsdann analysirt.

I. 6,97 Grain gaben 19,30 Kohlens. und 6,18 Wasser.
II. 7,96 „ „ 6,93 „

Diefs entspricht in 100 Th.

			Mittel:
Kohlenstoff	75,46	„	75,46
Wasserstoff	9,85	9,67	9,76
Sauerstoff	14.69	„	14,78.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung, bei der ich als Atomgewicht für den Kohlenstoff die Zahl 75 zn Grund lege, die von Dr. Thomson seit 1813 gebraucht ist, insofern er sie aus dem spec. Gew. der Kohlensäure und aus der Zusammensetzung des ölbildenden Gases herleitete; die Zahl 75,8 ist so nahe, dafs dadurch keine andere Formel entsteht.

	gefund.	At.	berechn.
Kohlenstoff	75,46	40	75,23
Wasserstoff	9,76	62	9,73
Sauerstoff	14,78	6	15,04.

Die nahe Uebereinstimmung des gefundenen mit dem berechneten Resultat läfst mit einiger Sicherheit schliefsen, dafs die Zusammensetzung des Harzes wirklich durch die Formel $C_{40}\ H_{62}\ O_6$ ausgedrückt wird. Nach einer analogen Ansicht, wie sie von Liebig für die Zusammensetzung der Harze des Terpentins aufgestellt ist, kann man $C_{40}\ H_{60}\ \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$ als Basis des Harzes betrachten, woraus durch Vertretung von 1 Aeq. Wasserstoff und Absorption von Sauerstoff $C_{40}\ H_{60}\ \left.\begin{matrix}H_2\\O\end{matrix}\right. + O_5$ entsteht.

Dammarsäure, wasserhaltige. — Das Harz wurde mit immer erneuten Portionen Alkohol gekocht, bis es nichts lösliches mehr abgab; die Auflösung wurde alsdann mit Wasser gefällt, der Niederschlag gewaschen und bei 100° getrocknet, jedoch nicht geschmolzen.

6,90 Grain geben 18,39 Kohlens. und 5,78 Wasser.

Diefs entspricht nachstehender Formel:

	gefund.	At.	berechn.
Kohlenstoff	72,69	40	73,39
Wasserstoff	9,31	62	9,47
Sauerstoff	18,00	7	17,14.

Beim längeren Stehen der alkoholischen Auflösung setzt sich das Harz in Gestalt krystallinischer Körner ab.

Dammarsäure, wasserfrei. — Zur Ausmittelnng des Atomgewichts wurde eine Auflösung von Dammarsäure in Alkohol in der Siedhitze mit einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt, der etwas Ammoniak zugesetzt war. Das getrocknete Silbersalz gab folgende Resultate:

4,26 hinterliefsen 0,58 Silber = 0,622 Oxyd.

	gefund.	berechn.	At.
Säure	85,40	86,27	2
Silberoxyd . . .	14,60	14,75	1.

Ferner gaben 6,62 Grain des Silbersalzes 15,73 Kohlensäure und 5,39 Wasser.

Diefs entspricht:

Kohlenstoff . . .	64,78	65,45	86,27 = 2 At.
Wasserstoff . . .	9,01	9,11	
Sauerstoff	11,61	11,72	
Silberoxyd . . .	14,60	14,75	= 1 At.

Die wasserfreie Säure ist demnach:

	gefund.	berechn. $C_{43} H_{72} O_6$	berechn. $C_{40} H_{60} O_6$
Kohlenstoff	75,85	75,43	75,47
Wasserstoff . . . ,	10,56	10,52	9,44
Sauerstoff	13,59	14,05	15,09.

Bei der letzten Berechnung wurde von der Annahme ausgegangen, dafs die Analyse zu viel Wasserstoff gegeben habe; man hätte alsdann:

Wasserhaltige Säure $C_{40}\ H_{62}\ O_7$
Wasserfreie „ $C_{40}\ H_{60}\ O_6$.
$H_2\ O$.

Dammaran. — Mit diesem Namen bezeichne ich das Harz, welches nach der Entfernung der Dammarsäure mittelst Alkohol zurückbleibt. Es ist weifs, unlöslich in schwachem Alkohol, löslich aber in absolutem und in Terpentinöl zu einem farblosen Firnifs. Es scheint die nämliche Zusammensetzung wie das Harz zu haben. Bei 100° getrocknet gab es folgende Resultate:

7,4 Grain gaben 20,36 Kohlens. und 6,4 Wasser in 100 Theilen also:

Kohlenstoff	75,02
Wasserstoff	9,60
Sauerstoff	15,38.

was der Formel $C_{40}\ H_{62}\ O_6$ entspricht. Setzt man die Substanz einer höheren und länger andauernden Hitze aus, so scheint es, dafs Sauerstoff ziemlich rasch absorbirt wird, wie sich aus folgenden Zahlen ergiebt:

I. 6,57, bei 141° C. 3 Tage lang getrocknet, gaben 16,75 Kohlens. und 5,73 Wasser.

II. 7,64 bei 165° C. 4 Tage lang getrocknet, gaben 20,33 Kohlens. und 6,70 Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	72,56	69,25
Wasserstoff	9,74	10,32
Sauerstoff	17,70	20,43.

Es ist möglich, dafs die höhere Temperatur auf die raschere Bildung der Harze aus Oelen, wie z. B. Terpentinöl, in warmen Ländern Einflufs hat, ebenso auf ihre gröfsere Härte.

Dammarol. — Man erhält es als bernsteingelbes Oel, wenn man das Harz mit einer Spirituslampe gelinde erhitzt;

es wird zersetzt in Wasser und in ein Oel, welches nach der Rectification nachstehende Zusammensetzung hat:

5,98 Grain gaben 18,03 Kohlens. und 6,02 Wasser.

Kohlenstoff	82,22
Wasserstoff	11,14
Sauerstoff	6,64.

bei etwas überschüssigem Wasserstoff, entspricht diefs der Formel $C_{40}\ H_{28}\ O_3 = C_{40}\ H_{62}\ O_6 - 3\ H_2\ O$.

Die Einwirkung der Hitze auf Harze war schon 1688 bekannt*) und die relativen Quantitäten von Wasser und Oel, die durch Destillation dieser Körper erhalten werden, wurden genau angegeben. Colophonium oder gewöhnliches Harz (2 Pfd.) gaben bei der Destillation 26 Unzen 4 Drachmen Oel und 3 Unzen 1 Drachme einer sauren Flüssigkeit.

Neumann, ein sehr umsichtiger chemischer Schriftsteller, dessen Werke noch jetzt mit Vortheil benutzt werden können, kannte schon die Natur der Destillationsproducte der Harze und die Ableitung der letzteren von den ätherischen Oelen. »Die ätherischen Oele, sagt er, verwandeln sich durch Digestion in der Hitze in Balsame und endlich in brüchige Harze. Destillirt man sie in diesem Zustande, so liefern sie, wie die meisten natürlichen Harze, eine Portion flüssiges Oel« **).

Dammaron. — Es ist ein bernsteingelbes Oel, das man durch Destillation des Harzes mit dem sechsfachen Gewicht Aetzkalk in der gelindesten Hitze erhält. Die Vorlage enthält Wasser und ein oben aufschwimmendes Oel.

4,3 Grain davon gaben, nach der Rectification, 13,59 Kohlens. und 4,465 Wasser.

---

*) Mem. de l'Alacadem. royale de Paris 1688.

**) Neumann's Chemistry 4. 1758.

Diefs entspricht:

	gefund.	At.	berechn.
Kohlenstoff	86,22	38	85,64
Wasserstoff	11,53	30	11,27
Sauerstoff	2,25	1	3,09.

Es entstünde hiernach aus dem Dammaron durch Austreten von 2 At. Kohlensäure und 1 At. Wasser: $C_{38}\ H_{60}\ O + 2\ CO_2 + H_2\ O = C_{40}\ H_{62}\ O_6$. — Der Kalk in der Retorte braust mit einer Säure auf.

Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Thees;

von *Eug. Peligot.*

Auszug.

(Compt. rend. Tom. XVII. No. 3. pag. 107.)

Die bemerkenswerthesten Producte, welche man in dem Thee aufgefunden hat, sind, wie man weifs: 1) Gerbstoff, 2) ein ätherisches Oel, welches ihm das Aroma ertheilt und einen grofsen Einflufs auf seinen Handelswerth ausübt, 3) eine krystallisirbare, durch ihren Reichthum an Stickstoff ausgezeichnete Materie, das *Thëin*, welches man ebenfalls im Kaffee antrifft, (daher der Name *Caffëin*, welcher nicht selten gebraucht wird) und welches ferner in der *Guarana*, einem bei den Brasilianern in Ansehen stehenden Heilmittel enthalten ist.

Aufser den genannten drei Körpern hat Mulder*) noch elf andere Substanzen aus dem Thee ausgezogen, welche übrigens in allen Blättern enthalten sind. Derselbe Chemiker fand in verschiedenen Sorten chinesischen und javanischen Thees

*) Diese Annal. Bd. XXVIII. pag. 314.

eine Quantität Thëin, welche weniger als ein halbes Procent betrug.

Dr. Stenhouse*) fand bei einer neuern Untersuchung zwischen 0,98 und 1,27 pCt. Thëin im Thee.

Da eine genaue Kenntnifs der stickstoffhaltigen Principien des Thees für die chemische und physiologische Geschichte desselben vom höchsten Interesse ist, so begann ich damit, die Totalquantität des Stickstoffgehalts der Theeblätter zu ermitteln, indem ich auf diese Weise einen sichern Leitfaden suchte, um später die verschiedenen Materien trennen zu können, unter welche dieser Stickstoff vertheilt ist.

Indem ich den Stickstoff als Gas nach dem Verfahren von Dumas bestimmte, erhielt ich folgende Zahlen:

Stickstoff in 100 Theilen des bei 110° getrockneten Thees:

Pekoe	6,58
Gunpowder	6,15
Souchong	6,15
Assam	6,10.

Dieser Gehalt an Stickstoff ist bedeutend gröfser, als er bis jetzt in irgend einer Pflanze nachgewiesen worden ist; man weifs, dafs der Stickstoff von Boussingault in den meisten Futterkräutern und von demselben Akademiker und Payen in einer sehr grofsen Anzahl von Vegetabilien, welche man als Dünger benutzt, bestimmt worden ist.

Diese ersten Versuche wiesen also auf die Gegenwart von 20 bis 30 Procenten stickstoffhaltiger Materien im Thee hin, während frühere Analysen nicht über 3 bis 4 pCt. angegeben hatten. Ich habe diese Materien nach einander in dem in siedendem Wasser löslichen und unlöslichen Theile der Blätter, in den Producten, welche man sowohl aus dem Auszuge, als auch aus den erschöpften Blättern scheiden kann, gesucht. Ich betrat

*) Diese Annal. Bd. XLV. p. 366.

den Weg der Elimination bei dieser Untersuchung und liefs mich beständig durch die Stickstoffmengen leiten, welche diese Producte einzeln und zusammen genommen enthalten.

Ich mufste vor Allem die Menge der löslichen Bestandtheile bestimmen, welche der Thee an siedendes Wasser abgiebt. Meine Untersuchung erstreckte sich auf 27 verschiedene Theesorten. Indem ich die Wassermenge bestimmte, welche die Theeblätter enthalten, sey's dafs sie in China nicht vollständig getrocknet wurden, sey's dafs sie auf oder nach dem Transporte wieder Feuchtigkeit absorbirten, fand ich, dafs der Wassergehalt des grünen Thee's durchschnittlich 10, der des schwarzen 8 pCt. beträgt.

Die Menge der in siedendem Wasser löslichen Bestandtheile ist in hohem Grade wechselnd und hängt vorzugsweise von dem Alter des Blattes ab; die grünen Theeblätter sind jünger, mithin weniger holzig als die des schwarzen Thees. In meiner Abhandlung gebe ich die einzelnen Zahlen, welche ich für die verschiedenen Theesorten gefunden habe.

Es enthielten im Mittel:

100 Th. trocknen schwarzen Thees	43,2 Th.	in Wasser löslicher Materie
100 Th. trockenen grünen Thees	47,1 „	„ „ „ „
„ „ schwarzen Thees wie er im Handel vorkommt .	38,4 „	„ „ „ „
100 Th. grünen Thees ebenso	43,4 „	„ „ „ „

Wenn man einen Theeauszug zur Trockne verdampft, so bleibt ein chocoladebrauner Rückstand, welcher, wenn er von grünem Gunpowder stammt, 4,35 pCt. Stickstoff enthält.

In demselben Rückstand von grünem Souchong sind 4,70 pCt. Stickstoff enthalten.

Diese beträchtlichen Stickstoffmengen, gehören sie, kann man fragen, verschiedenen in dem Auszuge enthaltenen Principien an, oder nur dem Thëin, der einzigen, stickstoffhaltigen

Materie, welche man bis jetzt darin nachgewiesen hat? Ich war vor Allem darauf bedacht, diese Frage zu lösen. Da das Thëin in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, und mit Ausnahme des Gerbstoffs durch kein Reagens gefällt wird, so ist seine Bestimmung mit Schwierigkeiten verbunden; ich untersuchte daher vorerst, ob die andern Materien, welche sich aus dem Theeauszug scheiden liefsen, Stickstoff enthielten.

Basisch essigsaures Bleioxyd fällt aus diesem Auszug etwa die Hälfte der aufgelösten Materien. Der Niederschlag besitzt, je nachdem der Auszug von schwarzem oder grünem Thee stammt, eine mehr oder weniger dunkelgelbe Farbe, er enthält allen Farbstoff, allen Gerbstoff und eine eigenthümliche Säure, welche mit basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt ein rehfarbiges Salz liefert; ich habe die Untersuchung dieser Säure noch nicht beendigt.

Bei der Untersuchung ergab sich, dafs dieser zusammengesetzte Niederschlag nur eine höchst unbedeutende Menge Stickstoffs enthielt. Die Substanzen, welche dieses Element enthalten, mufsten demnach in dem durch Bleiessig nicht fällbaren Theile des Auszugs gesucht werden.

Um das Thëin zu bestimmen, verdampfte Mulder den Auszug mit kaustischer Magnesia, der Rückstand wurde mit Aether behandelt, welcher nur das Thëin auflöst. Indem ich dieses Verfahren, welches verschiedener Gründe halber, die ich in der Abhandlung angegeben habe, noch sehr unvollkommen ist, modificirte, erhielt ich folgende Procente an Thëin:

Hyson	2,40
» andere Sorte	2,56
Mischung aus gleichen Theilen Gunpowder, Hyson, Caper, Pekoe und Kaiserthee . .	2,70
Gunpowder	4,1
» andere Sorte	3,5

Diese Quantitäten sind viel gröfser als diejenigen, welche

von Mulder und Stenhouse erhalten wurden, nichts destoweniger reichen sie nicht aus, um allen Stickstoff des Auszugs als in der Form von Thëin enthalten annehmen zu können; denn da das Thëin nach der Formel: $C_8 H_{10} N_2 O_2$ zusammengesetzt ist und 29 pCt. Stickstoff enthält, so müfste im gewöhnlichen Zustande Gunpowder 7,4, Souchong-Thee 6,5 pCt. Thëin enthalten, wenn neben demselben keine andere stickstoffhaltige Materie in der Auflösung enthalten ist.

Mittelst des einfachen Verfahrens, welches ich jetzt angeben will, ist es mir gelungen, eine beträchtlichere Menge Thëin nachzuweisen, als ich Anfangs erhalten hatte. Man versetzt den Theeauszug mit basisch essigsaurem Bleioxyd und dann mit Ammoniak; wenn man alsdann die filtrirte und durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas von überschüssigem Blei befreite Flüssigkeit bei gelinder Wärme abdampft, so erhält man beim Abkühlen eine reichliche Krystallisation von Thëin und eine Mutterlauge welche durch geeignetes Verdampfen noch mehr Krystalle liefert. Man reinigt die ersten Krystalle durch Umkrystallisiren aus Wasser und bedient sich ihrer Mutterlauge um die zweiten aufzulösen, indem man auf diese Weise durch methodisches Krystallisiren soviel Krystalle und so wenig Mutterlauge als möglich zu erhalten sucht.

Indem ich auf diese Weise verfuhr, erhielt ich aus 50 Gram. Gunpowder 1,92 Gram. krystallisirten Thëins, welche 3,84 pCt. entsprechen.

Allein es bleibt eine syrupartige Flüssigkeit zurück, welche noch Thëin enthält; ich habe diese Menge mittelst einer titrirten Gerbstofflösung bestimmt, welche nur Thëin und, wie ich glaube, vollständig niederschlägt, vorausgesetzt, dafs die Flüssigkeit kalt und in dem Maase, als man Gerbstoff zusetzt, mit Ammoniak neutral gehalten wird.

Wenn man die neue Thëinmenge, die durch Gerbstoff niedergeschlagen wurde, zu der des krystallisirten hinzurech-

net, so lieferten 100 Theile Gunpowder im gewöhnlichen Zustande 5,84, trocken 6,21 pCt. Thëin.

Diese Zahlen nähern sich sehr denen, welche man erhalten müfste, wenn das Thëin die einzige, in dem Auszuge enthaltene stickstoffhaltige Substanz ist; nichts destoweniger bleiben noch 0,75 pCt. Stickstoff disponibel, allein man mufs bedenken, dafs ich immer nur ein Minimum erhalten konnte. Ausserdem ist die Gegenwart von Ammoniaksalzen in dem Auszuge nicht unmöglich, auch kann sich eine kleine Menge Thëins zersetzt haben, da diese Materie, wie alle stickstoffreichen Körper, denen es hinsichtlich seiner Zusammensetzung und Eigenschaften gleicht, in hohem Grade veränderlich ist.

Wie dem auch sey, man kann aus diesen Versuchen schliefsen: 1) dafs das Thëin vorzugsweise der stickstoffhaltige Bestandtheil des Theeauszuges ist, und 2) dafs es in viel gröfserer Menge darin enthalten, als man bis auf diesen Tag angenommen hat.

Derjenige Theil des Thees, welcher an siedendes Wasser nichts mehr abgiebt, wurde bei 110° getrocknet und analysirt. Ich fand im Souchong 4,46, im Gunpowder 4,30 pCt. Stickstoff.

Addirt man diese Stickstoffmengen zu dem Gehalte der Auszüge, so erhält man beiläufig diejenigen Quantitäten, welche die Analyse des ganzen Blattes gegeben hatte.

Kocht man die erschöpften Blätter eine Zeit lang in Wasser, welchem der zehnte Theil seines Gewichtes an Kali zugesetzt wurde, so erhält man eine braune Auflösung, die mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure versetzt, einen reichlichen, braunen, flockigen Niederschlag liefert, welcher 8,45 pCt. Stickstoff enthält; das Product einer andern Darstellung gab 9,93 pCt. Alkohol und Aether nehmen aus diesem Niederschlag etwa 30 pCt. einer grünen Materie auf, welche eine fette Säure zu enthalten scheint: durch diese Behandlung jedoch erhält man denselben noch nicht rein, er ist noch stark gefärbt und enthält

Pectinsäure; nichts destoweniger gab das Product, welches ursprünglich 8,45 pCt. Stickstoff enthalten hatte, nach der Behandlung mit Alkohol und Aether 11,35 pCt. Obgleich es mir nicht gelungen ist, diese Substanz im Zustand der Reinheit zu erhalten, so trage ich dennoch kein Bedenken, sie, der Gesammtheit ihrer Charaktere nach, als identisch mit dem *Caseïn* der Milch zu betrachten.

Es ist wahrscheinlich, dafs sich dieser Stoff in dem unlöslichen Theile des Theeblattes in der Form einer Gerbstoff-Verbindung vorfindet, welche durch die Einwirkung des Kalis zerstört wird.

Die Auffindung des Caseïns in dem Thee ist eine um so bemerkenswerthere Thatsache, als es in sehr grofser Menge darin enthalten ist, wenn, wie diefs wahrscheinlich, der gröfsere Theil des in den erschöpften Blättern enthaltenen Stickstoffs ihm angehört. In der That, nimmt man mit Dumas und Cahours 16 pCt. Stickstoff im Caseïn an, so würden die erschöpften Blätter nicht weniger als 28 pCt., der Thee im gewöhnlichen Zustande aber, 14—15 pCt. Caseïn enthalten.

Es ist mir nicht gelungen, diesen ganzen Caseïngehalt aus dem Thee abzuscheiden. Bei einem Versuche habe ich aus 100 Th. erschöpfter Theeblätter 35 Th. des erwähnten Gemenges erhalten, welches 8—10 Th. Stickstoff enthielt, eine Menge, die 18—20 pCt. rein angenommenen Caseïns entspricht. Die Blätter enthielten aber nach zweimaliger Behandlung mit Kali immer noch 2,73 pCt. Stickstoff; dieser Stickstoff, als Caseïn gedacht, entspricht 5,7 pC. dieses Körpers, so dafs man beiläufig die von der Stickstoffbestimmung angegebene Menge erreicht.

Die beschriebenen Versuche zeigen, dafs der Thee eine ganz aufsergewöhnliche Menge Stickstoffs enthält; allein man mufs sich erinnern, dafs das Blatt nicht in seinem natürlichen Zustande, sondern, um mich so auszudrücken, verarbeitet zu uns gelangt. Man weifs in der That, dafs der Thee, ehe er

zum Verbrauche fertig ist, einer Röstung unterworfen wird, welche die Blätter dergestalt erweicht, dafs man mit den Händen eine reichliche Menge scharfen und etwas ätzenden Saftes ausdrücken kann; das Blatt wird alsdann aufgerollt, und mehr oder weniger schnell getrocknet, je nachdem es sich um die Fabrication des grünen oder schwarzen Thees handelt. Nun ist es möglich, dafs der Saft nur wenig oder keinen Stickstoff enthält, dafs seine Abscheidung mithin die Menge des dem Blatte verbleibenden Stickstoffs erhöht. Eine Analyse frischer Blätter von den Theestauden, welche vor den Thoren von Paris in den schönen Baumschulen der Herren Cels gezogen worden, ergab 4,37 Th. Stickstoff auf 100 Th. der getrockneten Blätter. Möglich, dafs die Verschiedenheit des Klimas und der Cultur schon hinreicht, um diese Veränderungen hervorzubringen.

Ich schliefse diese Arbeit mit einigen Betrachtungen über die Anwendung des Thees als Getränke und Nahrungsmittel. Wenn man die in demselben enthaltene Stickstoffmenge, wenn man ferner die Gegenwart des Caseïns erwägt, so kann nicht geleugnet werden, dafs der Thee ein wahres Nahrungsmittel ist, wenn er als solcher genossen wird, mit oder ohne vorläufige Abkochung, wie man versichert, dafs ihn einige Indianische Volksstämme verzehren.

So liest man in einem Briefe von Victor Jacquemont:

»Der Thee kommt mit Karavanen durch die Chinesische »Tartarei und durch Thibet nach Cachemir. . . . Man bereitet ihn »mit Milch, Butter, Kochsalz und *einem alkalischen Salze von »bitterem Geschmacke.* . . . In Kanawer wird er auf eine an»dere Weise zubereitet: man läfst die Blätter während ein »Paar Stunden sieden, *giefst alsdann das Wasser weg* und rich»tet die Blätter mit ranziger Butter zu u. s. w.« Hat nicht offenbar die instinctmässige Anwendung des alkalischen Salzes bei der ersten Bereitungsweise den Zweck, das Caseïn aufzulösen

und dem Absud mitzutheilen, während es bei der zweiten zurückbleibt und mit den Blättern selbst verzehrt wird?

Auf diese Weise wird indessen der Thee bei civilisirteren Nationen nicht zubereitet; läfst sich nun annehmen, dafs die Wirkung einer Abkochung von wenig Thee in vielem Wasser in etwas Anderem bestehe, als in einer Ueberreizung des Nervensystems, welche während einer kurzen Zeit die Zufuhr wirklicher Nahrung zu ersetzen vermag? Kann man sie mit der unbestreitbar nährenden Wirksamkeit andrer Substanzen, der Milch, der Fleischbrühe vergleichen? Ohne auf die Beantwortung dieser schwierigen Fragen eingehen zu wollen, habe ich mich doch über einige Punkte aufzuklären gesucht, welche die Grundlage einer solchen Beantwortung bilden müssen, namentlich habe ich Gewicht und Natur der Principien bestimmt, welche in die Theeabkochung eingehen, wie sie gewöhnlich als Getränke bereitet wird. Die Theeblätter werden auf diese Weise lange nicht erschöpft, sie enthalten nach einer solchen Abkochung zum wenigsten noch ein Drittheil der löslichen Bestandtheile, welche durch wiederholtes Waschen entfernt werden könnn; ein Auszug z. B. von 20 Gram. Gunpowder in einem Liter Wasser lieferte 6,33 Gram. löslicher Producte, worunter etwa ein Gramm Thëin.

Chemische Analyse einer aus Braunkohlen beim Verbrennen häufig ausschmelzenden Schlacke.

von *L. Ch. Hefs.*

Aus den Braunkohlen, die in mehreren Oefen des hiesigen chemischen Laboratoriums (Giefsen) verbrannt werden, schmilzt

häufig eine Schlacke aus. Da ich glaubte, es dürfte vielleicht nicht ohne Interesse seyn, die Bestandtheile dieser Schlacke zu kennen, so unterwarf ich dieselbe einer chemischen Analyse, deren Gang und Resultat ich mir in Nachstehendem mitzutheilen erlaube.

Diese Schlacke ist von sehr poröser Beschaffenheit und besitzt ein röthlichbraunes, theilweise auch graulich-schwarzes Ansehen, welches letztere von in derselben feinzertheilten Kohlentheilchen herrührt. Zu einem feinen Pulver zerrieben besitzt dasselbe ein aschgraues Ansehen.

Ein Theil von der zu feinstem Pulver zerriebenen Schlacke wurde mit destillirtem Wasser gekocht und dasselbe abfiltrirt. Es verhielt sich dasselbe gegen die in Anwendung gebrachten üblichen Reactionsmittel völlig indifferent und hinterliefs beim Verdampfen keinen Rückstand.

Das nach der Behandlung mit destillirtem Wasser rückständig gebliebene Pulver wurde nun wiederholt mit Chlorwasserstoffsäure kochend behandelt. Es entwickelte sich dabei ein sehr deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff; um aber die Anwesenheit desselben noch gewisser zu erkennen, wurde etwas von dem sich entwickelnden Gase in eine Bleizuckerlösung geleitet, wodurch sofort ein schwarzbrauner Niederschlag hervorgebracht wurde. Durch Kalkwasser geleitet, brachte aber das sich entwickelnde Gas keine Veränderung hervor. Die Chlorwasserstoffsäure, obwohl ich dieselbe öfters auf den Körper einwirken liefs, vermochte denselben doch nicht gänzlich zu lösen und eben so wenig konnte dieser Zweck durch Anwendung von Königswasser vollständig erreicht werden, es blieb vielmehr nach Anwendung beider noch ein namhafter Theil des Pulvers ungelöst zurück.

Die vermittelst Chlorwasserstoffsäure und Königswasser erhaltenen Lösungen verhielten sich gegen Reagentien folgendermafsen:

In einem Theile der sauren Lösung, die blofs vermittelst Chlorwasserstoffsäure erhalten worden war, brachte Schwefelwasserstoff einen weifsen Niederschlag (A) hervor.

In einem Theile der sauren, vermittelst Königswasser bewirkten Lösung brachte Schwefelwasserstoff denselben weifsen Niederschlag (A) hervor.

Beide Lösungen wurden nun untereinander gemischt und folgendermafsen weiter behandelt:

Ein Theil davon wurde zur Trockne verdunstet, das Rückständige mit etwas Salzsäure befeuchtet und hernach in Wasser gelöst, wobei sich ein sehr geringer unlöslicher Rückstand (B) zeigte.

Die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Ammoniak neutralisirt und hinreichend mit Schwefelammonium versetzt, wodurch ein schwarzer Niederschlag (C) hervorgebracht wurde.

Die Flüssigkeit wurde von demselben abfiltrirt, mit etwas Ammoniak im Ueberschufs und dann mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, wodurch ein weifser Niederschlag (D) hervorgebracht wurde.

In einem Theile der von diesem weifsen Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit brachte eine Lösung phosphorsauren Natrons keine Veränderung hervor. Der andere Theil wurde, zur Trockne verdünstet, geglüht. Der nach dem Glühen gebliebene geringe Rückstand wurde eines Theils durch die Flamme des Löthrohr's untersucht, wobei dieselbe stark gelb gefärbt wurde, andern Theils wurde derselbe mit wenig Wasser behandelt, filtrirt, das Filtrat mit etwas Platinchloridlösung und hernach mit Weingeist versetzt, wodurch ein gelber Niederschlag (E) hervorgebracht wurde.

Ein anderer Theil der ursprünglichen sauren Lösung wurde mit Chlorbariumlösung versetzt, wodurch keine Veränderung hervorgebracht wurde, und eben so wenig trat eine solche ein,

als nun die saure Flüssigkeit mit Ammoniak accurat neutralisirt worden war.

Das nach der Behandlung mit Salzsäure und Königswasser rückständig gebliebene Pulver wurde mit kohlensaurem Natron gemischt und geglüht, und die geglühte Masse in Salzsäure gelöst, was geschah, ohne dafs noch etwas Unlösliches zurück geblieben wäre. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft, wobei sie gegen das Ende des Abdampfens stark gelatinirte. Die trockne Masse wurde mit etwas Salzsäure gleichmäfsig befeuchtet, hierauf in Wasser gelöst, wobei ein unlösliches, weifses Pulver (F) zurück blieb. Die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, wodurch keine Veränderung hervorgebracht wurde. Schwefelammonium brachte einen weifsen Niederschlag (G) hervor, und in der von diesem abfiltrirten Flüssigkeit brachte kohlensaures Ammoniak ebenfalls einen weifsen Niederschlag (H) hervor. Die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit phosphorsaurer Natronlösung versetzt, wodurch aber keine Veränderung hervorgebracht wurde. Auch Chlorbariumlösung brachte weder in der sauren noch in der durch Ammoniak neutralirten Lösung eine Veränderung hervor.

Der bei A erhaltene weifse Niederschlag wurde nun in einem Porzellanschälchen erhitzt, wobei er sich vollkommen unter Verbreitung von schwefligem Geruche verflüchtigte.

Der bei C erhaltene schwarze Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, wobei sich Schwefelwasserstoffgas entwickelte. Die Lösung wurde sodann mit etwas Salpetersäure versetzt und erhitzt. Ein Theil dieser Lösung wurde mit einer Lösung von Kaliumeisencyanür versetzt, wodurch ein tief dunkelblauer Niederschlag hervorgebracht wurde. Ein anderer Theil wurde mit Ammoniak neutralisirt, dann noch etwas Salmiaklösung und hierauf Ammoniak im Ueberschusse zugesetzt, wodurch ein brauner Niederschlag erhalten wurde, der sich an der Luft nicht dunkler färbte. In der von diesem abfiltrirten Flüssigkeit brachte Schwe-

felammonium keine Veränderung hervor. Der braune Niederschlag selbst wurde wieder in Salzsäure gelöst und mit Kalilauge im Ueberschufs versetzt. Die von dem dadurch enstandenen dunkelbraunen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit liefs hierauf nach Zusatz von Salmiaklösung einen weifsen Niederschlag (I) fallen, welcher, wohlausgewaschen, theilweise getrocknet und mit Kobaltlösung befeuchtet vor dem Löthrohr behandelt, schön blau gefärbt wurde. Theilweise wurde er in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit salpetersauren Silber versetzt und sodann mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt, wodurch aber kein Niederschlag hervorgebracht wurde.

Der bei D erhaltene weifse Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung theilweise mit Gipslösung versetzt, wodurch aber selbst nach längerer Zeit kein Niederschlag hervorgebracht wurde; theilweise wurde dieselbe mit Ammoniak übersättigt und mit kleesaurem Ammoniak versetzt, wodurch ein Niederschlag hervorgebracht wurde; in der von diesem abfiltrirten Flüssigkeit brachte phosphorsaures Ammoniak keine Veränderung mehr hervor.

Der gelbe Niederschlag E wurde geglüht, in Wasser gelöst, filtrirt, und das Filtrat mit salpetersaurem Silber versetzt, wobei Chlorsilber gebildet wurde.

Von dem oben erwähnten Rückstande B und dem erhaltenen weifsen Pulver F wurde etwas mit Phosphorsalz auf der Kohle vor dem Löthrohre behandelt, wobei dasselbe sich aber nicht in der geschmolzenen Perle von Phosphorsalz löste; auch war dieses Pulver unlöslich in concentrirten Mineralsäuren.

Der Niederschlag G verhielt sich ganz analog dem schon erwähnten Niederschlage I.

Der Niederschlag H war in seinem Verhalten ganz übereinstimmend mit dem schon erwähnten Niederschlage D.

Es erhellet aus vorstehender Untersuchung deutlich, dafs die Bestandtheile dieser Schlacke folgende sind:

Schwefeleisen, Kalkerde, Thonerde, Natron, Kali und Kieselerde.

Um die quantitativen Mengen dieser Bestandtheile zu erfahren, wurde die Schlacke auch noch einer quantitativen Untersuchung unterworfen, und folgendermafsen verfahren:

0,705 wurden so lange bei einer hohen Temperatur ausgetrocknet, bis dieselben am Gewichte nichts mehr verloren. Dabei ergab sich ein Verlust von 0,025, was 3,54 pCt. Wasser entspricht, und als hygroskopisches zu betrachten ist, welches die poröse Schlacke durch Liegen an der Luft angezogen hat. Dieses so ausgetrocknete Pulver, wurde nun so lange in einem Platinschälchen roth geglüht, bis aller beigemischte Kohlenstoff verbrannt war, wobei sich ein Verlust von 0,073 ergab, was 10,35 pCt. Kohle entspricht.

1,127 der auf's feinste pulverisirten Schlacke wurden mit rauchender Salpetersäure behandelt, hernach noch etwas Salzsäure zugesetzt und so lange gekocht, als sich noch etwas löste. Hierauf wurde filtrirt, das Filtrat mit etwas Wasser verdünnt und hinreichend mit Chlorbariumlösung versetzt, wodurch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt erhalten wurde, der nach der weiteren Behandlung und nachherigem Wiegen ein Gewicht von 0,045 ergab, welches 0,0062 Schwefel, und 0,01665 Einfach-Schwefeleisen entspricht. Die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung wurde mit Kalilauge im Ueberschusse behandelt, der dadurch erhaltene Niederschlag in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak präcipitirt. Dieser Präcipitat wog nach weiterer nöthigen Behandlung 0,110, wovon 0,03015 auf Schwefeleisen kommen, und 0,07985 übrig bleiben.

Es ergiebt sich hieraus, dafs nicht alles Eisen als Schwefeleisen in der Schlacke enthalten ist, sondern dafs sie aufser diesem auch noch Eisenoxyd, und zwar in sehr überwiegender Menge enthält, Vorstehendem zufolge in 100 Th. 1,48 Schwefeleisen und 7,085 Eisenoxyd.

1,402 wurden mit kohlensaurem Natron geglüht. Das Geglühte in Salzsäure gelöst, abgedampt bis zur Trockne, der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet, nachher in Wasser gelöst und filtrirt. Das hierauf zurückgebliebene weifse Pulver von Kieselerde wog nach der weiteren nöthigen Behandlung 0,758, was 54,06 pCt. Kieselerde entspricht.

Die von der Kieselerde abfiltrirte Lösung wurde mit Kalilauge im Ueberschusse versetzt, die Flüssigkeit von dem gebildeten Eisenniederschlage abfiltrirt und mit Salmiaklösung hinreichend versetzt. Der dadurch erhaltene Niederschlag von Thonerde wog nach der weiteren nöthigen Behandlung 0,188, was 13,41 pCt. Thonerde entspricht.

Die von der Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit kleesaurem Ammoniak hinreichend versetzt. Der dadurch erhaltene Niederschlag von kleesaurem Kalk wog nach der weiteren Behandlung und Umwandlung in kohlensauren Kalk 0,089, was 6,31 pCt. Kalkerde entspricht.

2,580 wurden mit kohlensaurem Baryt geglüht, die geglühte Masse in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, von der Kieselerde abfiltrirt, das Filtrat mit kohlensauren Ammoniak im Ueberschufs versetzt, abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Der noch etwas unreine Rückstand wurde wieder gelöst, filtrirt, abermals zur Trockne verdampft und geglüht. Er wog nach dem Glühen 0,149 und war ein Gemische von Chlorkalium und Chlornatrium. Um dieses quantitativ von einander zu scheiden, wurde dasselbe in einem Minimum von Wasser gelöst, der Lösung Platinchlorid und dann Weingeist zugesetzt, wodurch 0,261 Kaliumplatinchlorid erhalten wurden. Diese entsprechen 0,0798 Chlorkalium, so dafs also die 0,149 aus 0,0798 Ch orkalium und 0,0692 Chlornatrium bestanden, welche 1,957 pCt. Kali und 1,426 pCt. Natron entsprechen.

Die procentische Zusammensetzung der aus diesen Braunkohlen ausschmelzenden Schlacke ist demnach folgende:

Schwefeleisen . . .	1,48	
Eisenoxyd . . .	7,085 =	2,170. (Sauerstoff.)
Kieselerde . . .	54,06 =	28,09 »
Thonerde	13,41 =	6,25 »
Kalkerde	6,31 =	1,77 »
Kali	1,957 =	0,332»
Natron	1,426 =	0,367»
Kohle	10,35	
Hygroskopisches Wasser .	3,54	
	99,618	
Verlust	0,382	
	100,000.	

Vergleicht man hier den Sauerstoffgehalt aller Basen mit dem der Kieselsäure, so findet man, dafs er in dem Verhältnisse 10,889 : 38,09 steht, woraus hervorgeht, dafs die Kieselsäure nicht in der Quantität vorhanden ist, um alle Basen zu binden; nimmt man aber den Sauerstoffgehalt des Eisenoxyds heraus, so zeigt sich ein etwas näheres Verhältnifs, nämlich 8,719 : 28,09.

Ueber der Salpetersäure-Aether;

von *Millon.*

Dem Verf. gelang es den reinen Salpetersäure-Aether darzustellen, indem er durch Zusatz von Harnstoff zu der Mischung von Salpetersäure und Alkohol die Bildung von salpetriger Säure verhinderte. Harnstoff und salpetrige Säure zerlegen sich bekanntlich in gleiche Raumtheile Stickgas und Kohlensäure.

Man wendet am besten 1 Vol. Salpetersäure v. 1,401 spec. Gew. und 2 Vol. Alkohol v. 35° an. Es ist vortheilhaft, nicht mit zu grofsen Mengen zu operiren. Wenn man etwa 120—

150 Gr. Mischung nimmt, so reichen 1—2 Gr. Harnstoff hin, um die Bildung von salpetriger Säure zu verhindern. Die Destillation geht sehr ruhig von Statten; in die Vorlage destillirt nur Wasser, Alkohol und Salpetersäure-Aether über. Durch Zusatz von Wasser scheidet sich letzterer aus. Gegen Ende der Operation bildet er sich in so grofser Menge, dafs er als dichtere Schichte den Boden der Vorlage bedeckt.

Die Analyse des auf die gewöhnliche Weise gereinigten Productes führte zu der Formel:

$$N_2 O_5, C_4 H_{10} O.$$

Er läfst sich sehr leicht und ohne die mindeste Erschütterung mittelst Kupferoxyd verbrennen.

Der Geruch dieses Aethers erinnert nicht an den des salpetrigsauren Aethyloxydes; er schmeckt süfs, läfst aber einen schwachen bitteren Nachgeschmack. Er is unlöslich in Wasser, löst sich aber in jedem Verhältnifs in Alkohol. Seine Dichtigkeit ist 1,112 bei 17°; er siedet bei 85°, entzündet sich und brennt mit glänzender weifser Flamme und zersetzt sich bei einer nur wenig über dem Siedepunkt gelegnen Temperatur. Bei einem Versuche die Dampfdichte dieses Körpers zu ermitteln, explodirte der Ballon, als die Spitze mit dem Löthrohr zugeschmolzen werden sollte.

Eine wässerige, concentrirte Kalilösung ist ohne Wirkung auf den Salpetersäure-Aether, eine alkoholische dagegen zersetzt ihn schon in der Kälte; man erhält eine reichliche Krystallisation von Salpeter, dem keine Spur von salpetrigsaurem Kali beigemengt ist.

Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure zerstören den Salpetersäure-Aether. Jod löst sich darin mit schöner violetter Farbe auf. Chlor greift ihn mit grofser Lebhaftigkeit an, die Reaction ist aber sehr complicirt.

(l'Institut Nro. 500.)

ACADÉMIE ROYALE DE MÉDECINE DE BELGIQUE.

L'Académie a remis au concours la question suivante:

«Quelle a été, jusqu'à ce jour, l'influence réciproque de la médecine et de la chirurgie humaines sur la médecine et sur la chirurgie vétérinaires, et de celles-ci sur la marche ascensionnelle des deux premières.«

Prix: *Une médaille d'or de 500 francs.*

Les mémoires manuscrits seront seuls admis au concours, ils devront être écrits en latin ou en français et être adressés; francs de port, avant le 1er Juin 1844, au docteur D. Sauveur, secrétaire de l'Académie, rue du Bois-Sauvage, n° 2, à Bruxelles. Les planches qui seraient jointes aux mémoires doivent être également manuscrites.

Leus auteurs ne mettront point leurs noms à leurs ouvrages, mais seulement une devise qu'ils répéteront dans un billet cacheté, renfermant leur nom et l'indication du lieu de leur résidence. Ceux qui se feraient connaître de quelque manière que ce soit, ainsi que ceux dont les mémoires arriveraient après le terme ci-dessus fixé, seront exclus du concours.

L'Académie croit devoir informer MM. les concurrents:

1° Que les membres honoraires, titulaires et adjoints de la Compagnie ne peuvent point prendre part aux concours;

2° Que les jugements portés sur les mémoires, sont publiés dans les séances publiques;

3° Que les ouvrages couronnés sont imprimes dans le recueil de ses mémoires;

4° Que les auteurs de ces ouvrages en reçoivent gratuitement cinquante exemplaires, indépendamment de la faculté qui leur est laissée d'en faire tirer en sus de ce nombre, en payant à l'imprimeur, pour chaque feuille, une somme dont le montant est fixe par le bureau d'administration.

Le Secrétaire de l'Académie,
D. SAUVEUR.

Ausgegeben am 14ten Octob. 1843.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.* Band LXIV.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* Band LXXXVI.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1843.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band XLVIII.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1843.

Inhaltsanzeige des XLVIII. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Untersuchung einiger Flechtenarten; von F. Rochleder und W. Heldt	1
Ueber die Pyroguajacsäure, Product der trocknen Destillation des Gujacharzes; von Ascanio Sobrero, Dr. med.	19
Analyse des Mineralwassers zu Salzhausen; von J. Liebig	23
Ueber das krystallisirte und über das flüssige Cedernöl; von P. Walter	35
Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Ferrocyankalium; von G. Fownes, Ph. Dr.	38
Ueber die Zusammensetzung des Badeschwamms; v. J. H. Croockewit	43
Einiges über Pectinsäure; von P. F. H. Fromberg	56
Untersuchungen über das Oel der Gaultheria procumbens v. A. Cahours	60
Ueber das flüchtige Oel von Gaultheria procumbens; von William Procter	66
Zerlegung des Salicins; von Piria	75
Neue Darstellungsweise des salpetrigsauren Aethyloxyds; von Pédroni	76
Ueber die Constitution der Galle; von J. Theyer und Th. Schlosser aus Wien	77
Ueber ein aus Ammoniumsulfocyanhydrat durch Chlor entstehendes Product; von Dr. W. C. Zeise	95
Ueber den Bebeerubaum des brittischen Guiana; von D. Maclagan	106
Ueber die Wermuthsäure; von Constantin Zwenger	122
Die Fettbildung im Thierkörper; von Just. Liebig	126
Noch ein Wort für Hrn. Reiset; von H. Will	147
Bereitung des milchsauren Eisenoxyduls	149
Ueber eine neue Darstellungsmethode des Cyans; von Alex. Kemp	150

Zweites Heft.

Jahresbericht zur Ergänzung der im Jahr 1843 in den Annalen erschienenen Abhandlungen und Entdeckungen im Gebiete der Physik, Chemie und Pharmacie.

A) Physik.

Seite

Die Benutzung verschiedener physikalischer Eigenschaften der Körper zur quantitativen Analyse; von Professor Steinheil 153

Die metastatischen Thermometer; von Walfredin 161

Ueber das unsichtbare Licht, Photographie, Thermographie, Elektrographie u. s. w. 164

B) Chemie.

a) Allgemeine chemische Verhältnisse.

Atomgewichte einfacher Körper 192

Ueber die Gährung 193

Verhalten organischer Materien gegen Platinschwamm, Bimsstein u. s. w. in höherer Temperatur und bei Gegenwart von Sauerstoff . . 199

b) Metalloide.

Königswasser 202

Verbindungen des Stickoxyds mit Säuren 204

Verhalten des Phosphors gegen Salpetersäure 205

Bereitung von Jodsäure 205

Sulfamid 206

Unterschwefelsaure Salze und ihre Verbindungen mit Ammoniak . . 207

Verbindungen des Bors und Kiesels mit Stickstoff 208

Verhalten des chlorsauren Kali's gegen neutrale Verbindungen . . 209

Wassergehalt des phosphorsauren Natrons 210

c) Metalle.

Ueber Cer, Lanthan und Didym, sowie über Yttererde, Erbium und Terbium; von Mosander 210

Leichte Darstellungsart reiner Zirkonerde 224

Ueber die Lichterscheinung beim Glühen des Chromoxyds und Gadolinits 224

Bereitung der Chromsäure 225

Seite

Neue Sauerstoffsäure des Chroms 227
Chromchlorid . . . . . 228.
Zusammensetzung der Eisensäure 230
Reines Zinkoxyd auf nassem Wege 233
Neues Zinksalz 233
Anwendung des Chlorzinks als Zersetzungsmittel 234
Uran und seine Verbindungen 234
Ueber Bleioxyd 237
Einwirkung des Jods auf Brechweinstein 238
Einwirkung des Schwefels auf Kupferoxyd 240
Verhalten des Quecksilberoxyds zu Chlorcalcium 240
Reines Gold durch Reduction aus dem Chlorid 241
Mittel, die Aufbewahrung und Anwendung des Höllensteins leichter und sicherer zu machen 241

d) Organische Basen und Säuren.

Ueber Darstellung von Chinin und Cinchonin, sowie über ihre Unterscheidung 242
Verhalten des Strychnins gegen Bleisuperoxyd bei Gegenwart einiger Säuren 243
Baldriansäure in Essigbildern 243
Neue chromhaltige organische Säuren 244
Zimmtschwefelsäure und ihre Verbindungen 246
Oxalsaure Doppelsalze 247
Camphorschwefelsäure und ihre Salze 248
Camphorbromür 251

e) Indifferente Stoffe.

Uebersicht der in letzter Zeit unternommenen Forschungen über den Indigo und seine Metamorphosen 253

Drittes Heft.

Seite

e) Indifferente Stoffe.

Uebersicht der in letzter Zeit unternommenen Forschungen über den Indigo und seine Metamorphosen (Schlufs) 281
Destillationsproducte des Drachenbluts; von Glenard und Boudault 343
Zersetzungsproducte des Bernsteins in höherer Temperatur; von Pelletier und Walter 345
Analyse eines fossilen Harzes aus der Umgebung von Bucaramanga, in Südamerica; von Boussingault 347
Analyse des Glycyrrhizins; von A. Vogel 347
Quercin; von Gerber 348
Apiin, ein neuer Pflanzenstoff; von Braconnot 349
Zuckerartige Substanz auf den Blättern der Linde; von Langlofs . 352
Ueber Cellulose; von Fromberg 353
Untersuchung der Samen von Phytelephas makrocarpa und mikrocarpa; v. Baumhauer 356
Untersuchung der Galläpfel; von Guibourt 359
Pflanzenanalysen 361

f) Thierchemie.

Zusammensetzung des Leberthrans; von L. J. de Jongh. 362
Sternschnuppen-Materie; von Mulder 366

g) Analytische Beiträge.

Nachweisung äufserst geringer Mengen Stickstoff in organischen Materien; von Lassaigne 367
Unterscheidung salpetersaurer Salze von chlorsauren in sehr verdünnten Auflösungen; von Vogel jun. 368
Prüfung des Chlorwassers auf Salzsäure; von Herzog 368
Bestimmung des Mangans; von Ebelmen 369
Mittel, mit Gehirn verfälschte Milch zu erkennen; von Soubeiran und Henry 370

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

XLVIII. Bandes erstes Heft.

Untersuchung einiger Flechtenarten;

von *F. Rochleder* und *W. Heldt.*

Die in verschiedenen Flechtenarten enthaltenen stickstofffreien Substanzen, deren Eigenschaft, durch den Einfluſs von Ammoniak und Luft in gefärbte stickstoffhaltige Verbindungen überzugehen, die technische Anwendung der ersteren bedingt, haben bereits vor längerer Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen. —

Die Untersuchungen von Heeren und Robiquet, Dumas und Kane haben uns mit einer Reihe von Verbindungen bekannt gemacht, deren Zusammenhang unter einander aufzufinden, den scharfsinnigen Untersuchungen von Schunck*) vorbehalten war.

Bei dem gegenwärtigen Standpunkte der Kenntnisse von diesen Stoffen, war es wünschenswerth, eine möglichst grofse Anzahl von Flechtenarten zu untersuchen, um einerseits zu ersehen, welche von den bis jetzt gekannten Körpern darin vorkommen, und andererseits die Beziehungen zu ermitteln, welche zwischen diesen und andern bestehen, welche sich bei der Untersuchung als neu herausstellen sollten. Es schien ferner nicht ohne Interesse, die Substanz kennen zu lernen, die bei den Flechten die Stelle des Holzes vertritt, so wie die mineralischen Bestandtheile, die in den Flechten und den Rinden der Bäume enthalten sind, auf denen die ersteren wachsen.

*) Diese Ann. Bd. XLI. S. 155.

Eine Untersuchung dieser Art, auf eine bedeutende Anzahl von Flechten ausgedehnt, würde die Thätigkeit eines Einzelnen auf lange Zeit in Anspruch genommen haben; nur dadurch, dafs sie von Mehreren zugleich in Angriff genommen wurde, war es möglich, sie in verhältnifsmäfsig kurzer Zeit zu vollenden. Während wir im Laboratorium des Herrn Prof. Liebig die im Folgenden beschriebene Reihe von Versuchen angestellt haben, hat Herr Knop in dem Laboratorium zu Göttingen eine Untersuchung unternommen, deren Resultate sich an die unserigen anschliefsen und den Gegenstand einer in diesen Annalen folgenden Abhandlung ausmachen werden, als deren Vorläufer wir die unsere betrachten.

Die Flechten, welche zu der folgenden Untersuchung dienten, waren in den Wäldern der Umgegend von Giefsen gesammelt, wo sie in grofser Menge die Stämme der Eichen, Birken, Fichten und Föhren überziehen. Ihre botanische Bestimmung verdanken wir der Güte der Herren Doepping und Nöllner.

Die von uns untersuchten Flechtenarten sind folgende:

I. Evernia prunastri.

Syn. Lichen prunastri. L. Parmelia prunastri. Ach. Lobaria prunastri. Hoffm.

Diese Flechte mit Aether oder heifsem Alkohol behandelt, giebt an diese eine nicht unbedeutende Menge einer Substanz ab, die nach dem Verdampfen der Lösungsmittel als eine schwach grünlich gefärbte, pulverförmige, geruch- und geschmacklose Masse zurückbleibt, welche man beim Erkalten einer gesättigten Lösung in siedendem Alkohol in deutlichen, nadelförmigen Krystallen erhält. Die Leichtigkeit, mit welcher sich diese Substanz in einem Gemische von Ammoniak und wasserhaltigem Weingeist löset, gab uns Veranlassung, dieses Mittel zum Ausziehen der Flechte anzuwenden. Der Gebrauch dieses Lösungsmittels ist nicht nur in pecuniärer Hinsicht, sondern auch wegen der

bedeutenden Zeitersparnifs dem des Aethers vorzuziehen. Die Flechten mit dieser Flüssigkeit übergossen, und einige Minuten damit in Berührung gelassen, werden so vollkommen erschöpft, dafs eine Wiederholung dieser Operation wegen der geringen Ausbeute nicht der Mühe lohnt.

Wir haben uns mit vielem Vortheil dieser Methode im Verlaufe unserer Untersuchung zur Erschöpfung der verschiedenen Flechtenarten bedient, und sind überzeugt, dafs sie der Anwendung aller übrigen Lösungsmittel bei der Darstellung der Flechtenkörper vorzuziehen ist.

Um den in der Evernia prunastri enthaltenen, krystallisirbaren Körper zu gewinnen, wurde diese in einem verschliefsbaren Gefäfs mit weiter Oeffnung mit dem oben erwähnten Gemenge von Aetzammoniak und Weingeist übergossen, die nach einigen Minuten von der Flechte getrennte Flüssigkeit durch ein leinenes Tuch geseiht, mit einem Dritttheil ihres Volumes Wasser vermischt, und das Alkali mit Essigsäure neutralisirt. Durch diese Säure wird die Substanz aus ihrer Verbindung mit Ammoniak abgeschieden, und bei ihrer Unlöslichkeit in Weingeist, der eine so bedeutende Menge Wasser enthält, in grauen Flokken gefällt. Dieser Niederschlag wird so lange durch Decantiren mit Wasser gewaschen, bis das essigsaure Ammoniak entfernt ist, bei 100° getrocknet und in einer geringen Menge siedenden wasserfreien Alkohols gelöst, woraus sich beim Erkalten die Substanz in krystallinischer Form abscheidet. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Waschen der Krystalle mit wasserhaltigem Weingeist erhält man sie vollkommen rein.

Einige Male enthielten die Flechten aufser dem oben erwähnten Körper einen zweiten, der sich durch seine Unlöslichkeit in Aether von dem früheren unterscheidet. Wenn man sich durch Behandlung einer kleinen Probe des durch Essigsäure aus der alkoholischen Ammoniaklösung erhaltenen Niederschlags mit Aether von der Gegenwart dieser Substanz überzeugt hat,

mufs man den Niederschlag in Aether lösen, und diesen von der filtrirten Lösung abdestilliren. Die Menge dieser Substanz war stets sehr gering.

Die auf diese Art gereinigte Substanz stellt ein weifses, lockeres Gewebe von kleinen, seidenglänzenden Krystallnadeln dar, geruch- und geschmacklos, leicht löslich in Aether und warmem Alkohol, ebenso in wässrigen und noch mehr in alkoholischen Lösungen der Alkalien.

Mit Ammoniak eine Zeit von mehreren Stunden der Einwirkung des Sauerstoffes der Luft ausgesetzt, nimmt die Flüssigkeit eine prachtvoll rothe Farbe an.

0,3996 der bei der 100° getrockneten Substanz gaben 0,8752 Kohlensäure und 0,1726 Wasser, was auf 100 Theile berechnet, folgender Zusammensetzung entspricht:

			berechnet	gefunden
18	Atome	Kohlenstoff	1365,400 — 60,28	— 60,22
16	„	Wasserstoff	99,836 — 4,40	— 4,79
8	„	Sauerstoff	800,000 — 35,32	— 34,99
			2265,236 100,00	100,00.

Diese Zusammensetzung ist dieselbe, welche Schunck für das Lecanorin gefunden hat.

Um die Identität des in der Evernia prunastri aufgefundenen Stoffes mit dem Lecanorin nachzuweisen, wurde eine Quantität des ersteren der trocknen Destillation unterworfen. Unter Zurücklassung einer geringen Menge Kohle, ging eine ölartige Flüssigkeit über, welche nach einigen Tagen zu einer Masse von Krystallen erstarrte, die durch Auflösen in Wasser und Filtriren der Lösung durch ein benetztes Filter von einer geringen Menge eines brenzlichen Oeles von brennendem Geschmack befreit wurde. Die zur Syrupconsistenz verdampfte Lösung erstarrte nach einiger Zeit zu einem Netzwerk von regelmäfsigen vierseitigen Prismen, die leicht löslich in Wasser und Alkohol und von süfsem Geschmack waren, und deren

Lösung in Ammoniak eine prachtvoll violettrothe Farbe annahm. Aus diesem Verhalten ergiebt sich, dafs dieser bei der trocknen Destillation gebildete Körper Orcin war.

Mit Alkohol und Salzsäure, oder mit Weingeist und Schwefelsäure behandelt, entsteht aus der in der Evernia prunastri enthaltenen Substanz, wie beim Lecanorin, ein in glänzenden Blättern krystallisirter Körper, auf welches Verhalten wir später zurückkommen.

Beim Kochen mit Barytwasser entsteht ein reichlicher Niederschlag von kohlensaurem Baryt.

Diese Versuche beweisen die Identität des Lecanorin's mit der von uns in der Evernia prunastri aufgefundenen Substanz.

Da uns eine Quantität von Lecanorin zu Gebote stand, stellten wir über das Verhalten desselben zu anderen Körpern die im Folgenden beschriebenen Versuche an:

Wird eine Lösung von Lecanorin in Alkohol siedend mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung versetzt, so erhält man einen Niederschlag, der in seinen Eigenschaften viele Aehnlichkeit mit den Verbindungen der fetten Säuren mit Bleioxyd besitzt. In Alkohol ist dieser Niederschlag etwas löslich, weshalb man beim Auswaschen desselben mit Weingeist eine geringe Menge verliert, die man durch Verdampfen des Alkohols wieder gewinnt.

0,6072 von dem bei 100° getrockneten Bleisalze gaben 0,8328 Kohlensäure und 0,1492 Wasser. Dies giebt auf 100 Theile berechnet:

			berechnet	gefunden
18 Atome	Kohlenstoff	= 1365,400 — 37,31	— 37,71	
16 „	Wasserstoff	= 99,836 — 2,72	— 2,73	
8 „	Sauerstoff	= 800,000 — 21,87		
1 „	Bleioxyd	= 1394,500 — 38,10		
		3659,736 — 100,00.		

Eine Lösung von Lecanorin in Ammoniak giebt mit Chlorcalcium einen gallertartigen Niederschlag, der sich in Alkohol

und Wasser in geringer Menge löst; bei Zusatz einer Säure lassen diese Lösungen das Lecanorin in weifsen Flocken fallen.

Wird Lecanorin längere Zeit mit Salpetersäure gekocht, so erhält man unter reichlicher Entwicklung rother Dämpfe eine syrupdicke saure Flüssigkeit, welche eine bedeutende Menge deutlicher Krystalle von Oxalsäure liefert.

Wir haben oben eine Veränderung erwähnt, welche das Lecanorin beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure erleidet, die nach den Versuchen von Schunck*) darin besteht, dafs es in Pseudoerythrin (Erythrin Kane's) verwandelt wird. Wir freuen uns, diese interessante Beobachtung bestätigen zu können. Leitet man durch eine kochend gesättigte Lösung von Lecanorin in wasserfreiem Alkohol so lange einen Strom trocknen Salzsäuregases, als dieses noch absorbirt wird und erwärmt die Flüssigkeit in einem Wasserbade, bis der gröfste Theil der freien Salzsäure verjagt ist, so wird durch Zusatz von Wasser eine schwarzgrüne, harzähnliche Substanz gefällt, welche aufser einer kleinen Menge dunklen Harzes ganz aus Pseudoerythrin besteht. Um dieses im reinen Zustand darzustellen, wird diese Masse so lange mit kochendem Wasser behandelt, als dieses noch etwas daraus aufnimmt. Beim Erkalten setzt die filtrirte, schwach gelblich gefärbte Lösung, das in kaltem Wasser fast unlösliche Pseudoerythrin in glänzenden, irisirenden Krystallblättern ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in vollkommen reinem Zustande erhalten werden.

0,4348 von der bei 100° getrockneten Substanz gaben mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt 0,9749 Kohlensäure und 0,2499 Wasser. Dieſs entspricht folgender Zusammensetzung:

			berechnet	gefunden
22 Atome	Kohlenstoff	= 1668,80	— 61,10	— 61,65
26 »	Wasserstoff	= 162,23	— 5,94	— 6,38
9 »	Sauerstoff	= 900,00	— 32,96	— 31,97
		2731,03	100,00	100,00.

*) Diese Ann. Bd. XLV. S. 250.

Diese Zahlen stimmen genau mit den Resultaten der Analysen, welche von Liebig, Kane und Schunck mit dem Pseudoerythrin von Heeren angestellt worden sind. Das Pseudoerythrin enthält demnach die Elemente von einem Atom Lecanorin mehr einem Atom Aethyloxyd.

1 Atom Lecanorin	=	$C_{18}\ H_{16}\ O_8$
1 „ Aethyloxyd	=	$C_4\ H_{10}\ O_1$
1 „ Pseudoeryth.	=	$C_{22}\ H_{26}\ O_9$.

Es dürfte hiernach nicht unpassend seyn, den Namen Lecanorin in Lecanorsäure zu verwandeln, das Lecanorinbleioxyd würde dann lecanorsaures Bleioxyd, das Pseudoerythrin, lecanorsaures Aethyloxyd seyn. Um die Existenz des Aethyloxydes in dem Pseudoerythrin nachzuweisen, wurde dieses in Barytwasser gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt. Beim Erhitzen dieser Flüssigkeit in einer Retorte entstand ein bedeutender Niederschlag von kohlensaurem Baryt, herrührend von der Zersetzung der Lecanorsäure und zugleich destillirte Alkohol über, erkennbar an seinem Geruch und der blauen Flamme womit er verbrannte. Die vom kohlensauren Baryt abfiltrirte Lösung nahm mit Ammoniak der Luft ausgesetzt die bekannte rothe Färbung an, die den Orcinlösungen zukommt. Demnach verhält sich das Pseudoerythrin analog den übrigen Verbindungen von Aethyloxyd mit Säuren. Die Präexistenz von Lecanorin im Pseudoerythrin und sein Verhalten gegen kochendes Wasser erklären das von Kane beobachtete Verschwinden des Pseudoerythrins beim fortgesetzten Kochen seiner wässerigen Lösung.

Um die Substanz kennen zu lernen, welche in der Flechte die Stelle des Holzes vertritt, haben wir diese der Einwirkung verschiedener Lösungsmittel unterworfen, um die verschiedenen löslichen Stoffe zu entfernen, und die ohne Zersetzung in allen Flüssigkeiten unlösliche Pflanzenfaser in möglichst reinem Zustande zu erhalten.

Nachdem die Flechte durch Behandlung mit einem Gemische von Ammoniak und Weingeist von Lecanorsäure befreit war, wurde sie so lange mit Alkohol und Aether ausgekocht, als diese noch Fett und grünen Farbstoff daraus aufnahmen, hierauf mit einer kalten alkoholischen Kalilösung erschöpft und dann mit verdünnter wässeriger Kalilösung gekocht. Wenn die letzten Spuren von Kali durch Waschen mit Wasser entfernt sind, kocht man die Flechten mit sehr verdünnter Salzsäure und zuletzt mit Wasser aus, wobei die Substanz bedeutend aufquillt. Um diese nach dem Trocknen in leicht zerreiblichem Zustande zu erhalten, übergiefst man sie mit absolutem Alkohol und kocht sie mit einer neuen Menge desselben. Hierbei vermindert sich ihr Volumen bedeutend, und bei 100° getrocknet und zerrieben stellt sie ein weifses, schwach grauliches Pulver dar, was weder Geruch noch Geschmack besitzt.

0,4648 von diesem hinterliefsen beim Verbrennen 0,0103 einer weifsen, unschmelzbaren Asche, entsprechend 2,216 pCt.

0,5499 von derselben Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,5999 Kohlensäure und 0,3211 Wasser.

Diefs beträgt in 100 Theilen mit Berücksichtigung des Aschengehaltes:

Kohlenstoff	=	46,01
Wasserstoff	=	6,63
Sauerstoff	=	47,36
		100,00.

Die Schwierigkeit, diese Substanz vollkommen zu verbrennen, hat uns veranlafst, das vordere Dritttheil der Röhre mit grobkörnigem Kupferoxyd zu erfüllen, um die Oxydation brenzlicher Producte, die sich jedesmal auch bei Anwendung des chromsauren Bleioxydes bilden, vollkommen zu bewerkstelligen.

II. Lichen rangiferinus.

Syn. Patellaria rangiferina. W. Cladonia rangiferina. Ach.

Lichen rangiferinus giebt an ein Gemenge von Ammoniak

und Weingeist eine Substanz ab, die beim Sättigen des Ammoniaks durch Essigsäure sich aus der Flüssigkeit nach kurzer Zeit in Krystallen absetzt. Durch wiederholtes Lösen in siedendem Alkohol, aus dem beim Erkalten sich der gröfste Theil abscheidet, erhält man diesen Körper rein. Man kann ihn auch durch Ausziehen der Flechte mit Aether und Abdestilliren des gröfsten Theils von letzterem erhalten, aber so dargestellt, ist er mit einer gelbgefärbten Substanz verunreinigt, die nur schwierig vollkommen entfernt werden kann. Auf die oben angeführte Art gereinigt, bildet dieser Körper ein Netzwerk von feinen verfilzten Nadeln, die silberglänzend, schwach gelblich und geschmacklos sind, und einer bedeutenden Menge Alkohols und Aethers von gewöhnlicher Temperatur zu ihrer Auflösung bedürfen.

I. 0,3777 von dieser bei 100° getrockneten Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,880 Kohlensäure und 0,1731 Wasser. Zu Ende der Verbrennung wurde ein Strom von Sauerstoffgas in Anwendung gebracht.

II. 0,470 gaben 1,0899 Kohlensäure und 0,2058 Wasser.

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
38 At. Kohlenstoff	= 2882,400	— 64,01	— 64,12	— 63,76
34 » Wasserstoff	= 212,150	— 4,72	— 5,09	— 4,88
14 » Sauerstoff	= 1400,000	— 31,27	— 30,79	— 31,36
	4494,550	— 100,00	— 100,00	— 100,00.

Vergleicht man die Formel des Lecanorins mit der hier aufgestellten, so ergiebt sich zwischen beiden folgende Beziehung:

Zwei Atome Lecanorin $C_{36}\ H_{32}\ O_{16}$
— » » Sauerstoff O_2
\+ $C_2\ H_2$
= 1 Atom $C_{38}\ H_{34}\ O_{14}$.

Da der überschüssige Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Atomverhältnifse stehen, wie im Orcin, so schien es nicht unwahrscheinlich, dafs durch Behandlung mit Alkalien oder durch trockne Destillation, ähnlich wie beim Lecanorin, Orcin gebildet würde.

Die zu diesem Behufe angestellten Versuche entsprachen jedoch dieser Voraussetzung keineswegs. Unter den Producten der trocknen Destillation liefs sich kein Orcin nachweisen. Beim Kochen der Substanz mit Kalilösung färbte sich diese nach und nach roth, bei Zusatz von Essigsäure wurden gelbliche Flocken eines harzartigen Körpers abgeschieden. Bei länger fortgesetztem Kochen geht die rothe Farbe der Flüssigkeit in Braun über, und Säuren fällen jetzt eine Menge brauner Flocken einer harzartigen, spröden Masse, die leicht löslich in Alkohol ist und mit Bleioxyd eine braune, schwerlösliche Verbindung bildet.

Die Auflösung dieser Flechtensubstanz in siedendem Alkohol giebt, mit basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, erst nach Zusatz von Wasser einen flockigen, gelblichen Niederschlag, in welchem zwei Atome Substanz mit fünf Atomen Bleioxyd verbunden sind. Da Herr Knop mit einer näheren Untersuchung dieser Substanz, die er in der Usnea florida entdeckt hat, beschäftigt ist, enthielten wir uns der genaueren Untersuchung der Zersetzungsproducte derselben.

Das Skelett des Lichen rangiferinus wurde ganz auf dieselbe Weise dargestellt, wie das vorhergehende, dem es in allen seinen Eigenschaften gleicht.

0,7052 von der bei 100° getrockneten Substanz hinterliefsen beim Einäschern 0,0113 eines unschmelzbaren Rückstandes, d. i.: 1,602 pCt.

0,5160 von demselben Körper gaben auf dieselbe Art wie das Skelett der Evernia prunastri verbrannt 0,8545 Kohlensäure und 0,3085 Wasser.

Diefs giebt auf 100 Theile berechnet bei Abzug der Asche:

Kohlenstoff	= 46,28
Wasserstoff	= 6,75
Sauerstoff	= 46,97
	100,00.

III. Usnea barbata.

Syn. Lichen barbatus L. Usnea barbata. Fries. Parmelia barbata. Spr.

Durch Ausziehen dieser Flechte mit Alkohol und Ammoniak und Zusatz von Essigsäure zur entstandenen Lösung, erhält man eine Substanz, die in ihren Eigenschaften der aus Lichen rangiferinus dargestellten vollkommen gleich ist. Die Ermittelung der Zusammensetzung beseitigt jeden Zweifel über die Identität dieser beiden Körper.

0,3238 der auf oben angegebene Art gereinigten, bei 100° getrockneten Substanz gaben mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt 0,7538 Kohlensäure und 0,1409 Wasser, d. i. in 100 Theilen:

Kohlenstoff	= 64,01
Wasserstoff	= 4,83
Sauerstoff	= 31,16
	100,00.

Um das Skelett dieser Flechte in reinem Zustande zu erhalten, wurde diese durch Abstreifen ihrer äufsern Hülle beraubt, und die dadurch gewonnenen weifsen Fäden demselben Reinigungsprocesse unterworfen, wie die beiden vorhergehenden Flechtenskelette. Beim Einäschern hinterblieb keine wägbare Menge feuerbeständiger Bestandtheile.

0,792 des bei 100° getrockneten Skelettes gaben 1,3387 Kohlensäure und 0,4757 Wasser, was auf 100 Th. giebt:

Kohlenstoff	= 46,47
Wasserstoff	= 6,67
Sauerstoff	= 46,86
	100,00.

IV. Ramalina calicaris. Fries. a) fraxinia. b) fustigiata.

Syn. Parmelia calicaris.

Diese Flechten enthalten denselben Stoff, der in den beiden vorhergehenden vorkömmt. Die Art und Weise seiner Darstellung ist die nämliche wie in diesen. Auch in der Parmelia furfuracia kommt derselbe krystallisirte Stoff vor. Das Skelett dieser Flechte auf die bekannte Methode dargestellt, glich in seinen Eigenschaften dem Skelett der vorigen.

0,4036 hinterliefsen 0,0218 feuerbeständigen, unschmelzbaren Rückstand, gleich 5,402 pCt.

0,405 gaben mit chromsaurem Bleioxyd und Kupferoxyd verbrannt 0,6378 Kohlensäure und 0,2338 Wasser. Diese Resultate entsprechen nach Abzug des Aschengehaltes folgender Zusammensetzung in 100 Theilen:

Kohlenstoff	=	45,76
Wasserstoff	=	6,78
Sauerstoff	=	47,46
		100,00.

V. Lichen parietinus. L.

Syn. Parmelia parietina.

Vor längerer Zeit wurde die Parmelia parietina von Herberger untersucht, der darin aufser Fett, Chlorophyll und andern Stoffen zwei krystallisirte Farbstoffe entdeckte. Beide erhält man durch Auskochen der Flechte mit Alkohol, der beim Erkalten orangegelbe, krystallinische Nadeln fallen läfst, die durch Kochen mit Wasser in einen rothen und gelben Farbstoff zerlegt wurden. Da es äufserst unangenehm ist, mit grofsen Mengen kochenden Alkohols zu operiren, haben wir uns zum Ausziehen des Farbstoffs des schon öfters erwähnten Gemisches von Alkohol mit Ammoniak bedient, dem man mit Vortheil eine alkoholische Kalilösung substituirt. Nachdem diese mit den

Flechten einige Zeit in Berührung gestanden hat, wird die dunkelroth gefärbte Flüssigkeit abgegossen und durch Leinen geseiht; hierauf mit Essigsäure neutralisirt, wobei der Farbstoff in gelben, voluminösen Flocken gefällt wird, welche durch Decantiren mit Wasser gewaschen werden, so lange dieses etwas daraus auflöst. Durch abermaliges Aufnehmen in einer alkoholischen Kalilösung und Fällen mit Essigsäure entfernt man eine kleine Menge noch anhängenden klebrigen, grünen Harzes. Der mit Wasser gewaschene und bei 100° getrocknete Niederschlag wird mit einer kleinen Menge wasserfreien Alkohols gekocht, und die filtrirte gelbe Lösung dem langsamen Erkalten überlassen, wobei sich der gröfste Theil des Gelösten in Gestalt von sternförmig gruppirten, goldgelben, metallisch glänzenden Nadeln abscheidet. Durch Wiederholung dieses Verfahrens erhält man die Substanz, für die wir den Namen *Chrysophansäure* vorschlagen, in einem zur Analyse geeignetem reinen Zustande. Bei 100° getrocknet, stellt sie eine aus verfilzten Nadeln bestehende, orangegelbe, goldglänzende Masse dar, ähnlich krystallisirtem Jodblei.

I. 0,2241 von der bei 100° getrockneten Substanz gaben mit Kupferoxyd in einem Strome von Sauerstoff verbrannt 0,5580 Kohlensäure und 0,0921 Wasser.

II. 0,2681 einer Substanz von einer zweiten Bereitung gaben auf dieselbe Art verbrannt 0,6694 Kohlensäure und 0,1110 Wasser *).

Diese Zahlen entsprechen auf 100 Th. folgend. Zusammens.:

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
10 At.	Kohlenstoff	= 758,54 — 68,45	— 68,45	— 68,65
8 „	Wasserstoff	= 49,92 — 4,50	— 4,56	— 4,59
3 „	Sauerstoff	= 300,00 — 27,05	— 26,99	— 26,76
		1108,46 — 100,00	— 100,00	— 100,00.

*) Die Analyse I war mit einer Substanz angestellt, die mit Aether aus den Flechten ausgezogen war, die Nro. II mit einer Substanz, die durch Ausziehen der Parmelia parietina mit Weingeist und Ammoniak bereitet wurde.

Dieser Formel nach läfst sich die Substanz betrachten als Naphtalin C_{10} H_8 mehr drei Atome Sauerstoff. Sie ist in Aether und Alkohol mit gelber, in wässerigen Alkalien mit rother Farbe in geringer Menge löslich. Kochender Alkohol und Aether lösen davon beträchtliche Mengen auf, ebenso alkoholische Lösungen von Ammoniak oder Kalihydrat, wobei prachtvoll rothgefärbte Flüssigkeiten entstehen, die beim Zusatz von Säuren zerlegt, und unter Fällung der Substanz in gelben Flocken entfärbt werden. Der trocknen Destillation unterworfen sublimirt ein Theil der Chrysophansäure in goldgelben Nadeln, während ein anderer unter Zurückbleiben von Kohle zersetzt wird.

Die Elemente sind in diesem Körper mit solcher Festigkeit gebunden, dafs er der Einwirkung der kräftigsten Reagentien widersteht. Seine Lösung in Kali kann bis zur Trockne abgedampft werden, ohne dafs eine Zersetzung dabei eintritt; bei einem gewissen Concentrationsgrade scheidet sich das in concentrirter Kalilauge unlösliche chrysophansaure Salz in blauen, ins Violette spielenden Flocken ab, die bei Zusatz von Wasser oder Alkohol sich wieder mit rother Farbe lösen. Ammoniak kann aus der Verbindung mit der Säure durch längeres Kochen ausgetrieben werden, wobei die letztere unverändert zurückbleibt. Verdünnte Salpetersäure ist selbst bei fortgesetztem Kochen ohne Wirkung darauf, von concentrirter wird die Chrysophansäure in eine rothe Substanz verwandelt, die sich in Ammoniak mit prachtvoll violettrother Farbe löst, welche durch Zusatz von Essigsäure nicht verändert wird. Durch Kochen mit Kalilauge aber entsteht unter Entwicklung von Ammoniak ein in Wasser unlöslicher violetter Körper. Die äufserst geringe Menge, in welcher man die Chrysophansäure in reinem Zustande aus den Flechten erhält, verhinderte eine nähere Untersuchung dieser Zersetzungsproducte.

Die von Herberger beschriebene, krystallisirte Substanz, die durch Kochen mit Wasser aus dem gelben krystallisirten

Farbstoff des Lichen parietinus erhalten werden soll, waren wir nicht im Stande darzustellen. Die vollkommene Uebereinstimmung zweier Analysen mit Substanzen von verschiedenen Bereitungsweisen ausgeführt, sprechen überdiefs gegen die Möglichkeit, dafs die Chrysophansäure ein Gemenge von zwei verschiedenen Stoffen sey.

Mit Baryt und Bleioxyd geht diese Säure in Wasser unlösliche Verbindungen ein, welche jedoch so wenig Beständigkeit haben, dafs die Kohlensäure der Luft hinreicht, sie aufzuheben.

Kocht man Chrysophansäure mit Barytwasser, so erhält man rothe, in Wasser zu Boden sinkende Flocken, welche der Luft ausgesetzt bald gelb werden, und dann ein Gemenge von unveränderter Säure mit kohlensaurem Baryt darstellen.

Gegen basisch essigsaures Bleioxyd zeigt diese Säure ein ausgezeichnetes Verhalten. Eine Lösung von Chrysophansäure in kochendem Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd zusammengebracht, setzt ein schwach gelbliches oder weifses Pulver ab, welches beim Zusatz von Wasser und Kochen verschwindet, während zugleich ein Niederschlag von prachtvoll carminrothen, gelatinösen Flocken entsteht, die in Wasser unlöslich, durch Waschen mit Alkohol zersetzt werden. Der äufserst voluminöse Niederschlag schrumpft beim Trocknen bedeutend zusammen und stellt zerrieben ein dem Zinnober ähnliches Pulver dar. Noch feucht nimmt er an der Luft unter partieller Zersetzung eine gelbe Farbe an. Wir waren nicht im Stande, den Niederschlag zu trocknen, ohne dabei die Zeichen einer beginnenden Zersetzung zu bemerken, gleichgültig, ob das Trocknen im luftleeren Raume oder bei 100° vorgenommen wurde. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, dafs es uns nicht gelang, die Bleiverbindung von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Die Menge des gefundenen Bleioxydes betrug von 56,73 bis 59,32 pCt. Obwohl diese Resultate nicht einen Schlufs auf die Constitution der Bleiverbindung gestatten,

zeigen sie doch, dafs das Atomgewicht der Chrysophansäure kein höheres ist, als jenes, das wir oben angegeben haben.

Mit dieser Einfachheit der Zusammensetzung steht die Festigkeit, womit diese Substanz dem Einflusse der Reagentien widersteht, in vollkommenem Einklang.

Von der Gegenwart der Chrysophansäure hängt jedoch die gelbe Farbe des Lichen parietinus nicht allein ab, die auch nach der vollkommenen Entfernung dieser Säure nicht verschwindet, und von einer in Alkohol löslichen, unkrystallinischen, klebrigen Substanz abhängt, die nach dem Verdampfen des Alkohols als ein firnifsähnlicher Ueberzug zurückbleibt.

Das Skelett der Parmelia parietina auf dieselbe Art dargestellt, wie das der übrigen Flechten, gab bei 100° getrocknet, folgende Zusammensetzung:

0,3622 hinterliefsen beim Einäschern 0,041 unschmelzbaren Rückstandes, entsprechend 11,32 pCt.

0,2782 gaben auf die bei den übrigen Skeletten angegebene Art verbrannt 0,4118 Kohlensäure und 0,1641 Wasser.

Nach Abzug der Asche giebt diefs auf 100 Th. berechnet:

Kohlenstoff	=	45,88
Wasserstoff	=	6,55
Sauerstoff	=	47,57
		100,00.

Wir haben im Vorhergehenden die Analysen des Skelettes verschiedener Flechtenarten angeführt, aus welchen hervorgeht, dafs Sauerstoff und Wasserstoff nicht in dem Atomverhältnisse wie im Wasser darin enthalten sind, wodurch sich diese Substanz wesentlich von der Holzfaser, Stärke und anderen in der Natur verbreiteten Pflanzenstoffen unterscheidet. Wir stellen hier die verschiedenen Analysen der Reihe nach nebeneinander, nebst derjenigen Formel, welche den gefundenen Zahlen zunächst entspricht.

			berechnet
36 Atome	Kohlenstoff	= 1730,70	— 46,15
62 „	Wasserstoff	= 386,86	— 6,54
28 „	Sauerstoff	= 2800,00	— 47,31
		5917,56	— 100,00

	gefunden					Mittel
	I.	II.	III.	IV.	V.	
Kohlenstoff	46,01 —	46,28 —	46,47 —	45,76 —	45,88 —	46,08
Wasserstoff	6,63 —	6,75 —	6,67 —	6,78 —	6,55 —	6,67
Sauerstoff	47,36 —	46,97 —	46,86 —	47,46 —	47,57 —	47,25
	100,00—	100,00—	100,00—	100,00—	100,00—	100,00.

Da die Analysen mit einer aus so verschiedenen Flechtenarten dargestellten Substanz ausgeführt wurden, so läfst sich über ihre procentische Zusammensetzung kein Zweifel hegen. In der vollkommenen Uebereinstimmung der gefundenen Zahlenwerthe untereinander liegt die einzige Bürgschaft für die Reinheit dieser Substanz, die weder krystallisirbar, noch ohne Zersetzung flüchtig ist, bei der folglich die physikalischen Eigenschaften keinen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der gelungenen Reindarstellung geben.

Was die aufgestellte Formel anbelangt, so ist sie nur als Ausdruck der durch die Analysen gegebenen Zahlen zu betrachten, da die Substanz mit keinem andern Körper eine Verbindung eingeht, aus welcher sich ihr Atomgewicht ableiten liefse. Aus einer Untersuchung ihrer Zersetzungsproducte wird sich ermitteln lassen, in welcher Beziehung sie zu andern allgemein vorkommenden Pflanzenstoffen steht.

Bei einem Versuche, der vor längerer Zeit von Prof. Liebig angestellt wurde, gab das Skelett der Cetraria islandica beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Zucker.

Zieht man von der Formel des Flechtenskelettes die von zwei Atomen Zucker ab, so erhält man als Rest Kohlenstoff

und Wasserstoff in demselben Verhältnisse, wie in der Essigsäure, zu deren Bildung der Zutritt von drei Atomen Sauerstoff erforderlich wäre.

1 Atom Flechtenskelett	=	$C_{36}\ H_{62}\ O_{28}$
— 2 Atome Zucker	=	$C_{24}\ H_{44}\ O_{22}$
+ 3 Atome Sauerstoff	=	O_3
= 3 Atome Essigsäure	=	$C_{12}\ H_{18}\ O_9$.

Auf der Fähigkeit des Skelettes der Flechten, in Zucker überzugehen, dürfte die Anwendbarkeit als Nahrungsmittel bei Lichen rangiferinus und andern an Stärkmehl armen Flechten begründet seyn.

Wenn man die leichte Bildung von Orcin und Pseudoerythrin aus Lecanorin ins Auge fafst, so wird man auf den Schlufs geführt, dafs diese Körper in den Flechten, aus welchen sie dargestellt wurden, nicht fertig gebildet vorkommen, sondern ihre Entstehung blofs den zum Ausziehen der Flechten angewendeten Methoden verdanken. Das Lecanorin kömmt also in zahlreichen Flechtenarten vor, ebenso wie diefs mit dem Usnin nach unsern Versuchen der Fall ist. Auch das Vorkommen der Chrysophansäure ist nicht auf die Parmelia parietina beschränkt. Es ist uns demnach gelungen, zu zeigen, dafs in den verschiedenen Flechtenarten, aufser einer allen gemeinschaftlichen Substanz, die ihr Skelett bildet, und die Stelle des Holzes vertritt, eine bedeutend geringere Anzahl eigenthümlicher Stoffe enthalten ist, als man früher anzunehmen geneigt seyn konnte.

Ueber die Pyroguajacsäure, Product der trocknen Destillation des Guajacharzes;

von *Ascanio Sobrero*, Dr. med.

Die trockne Destillation der Harze liefert eine grofse Anzahl von flüchtigen Producten, deren Verschiedenheit hinlänglich andeutet, dafs die Körper, aus denen sie entspringen, weit davon entfernt sind, eine rationelle Gruppe zu constituiren. Wie von den Harzen einige aus Stoffen zusammengesetzt sind, welche den Charakter von Säuren tragen, andere aus indifferenten Materien, noch andere endlich gleichzeitig aus sauren und indifferenten Körpern bestehen; ebenso liefert auch die trockne Destillation dieser complexen Naturerzeugnisse bald Producte, welche ausschliefslich sauer sind, bald indifferente Materien und häufig endlich Gemenge von einer oder mehreren Säuren mit einem oder mehreren indifferenten Körpern. Offenbar steht die Natur der Destillationsproducte und der Materie, welcher sie ihre Entstehung verdanken, in der innigsten Beziehung zu einander und wie die Kenntnifs der Destillationsproducte Licht verbreitet über die Natur der ursprünglichen Materien, so dürfte man auch umgekehrt nur durch sorgfältigstes Studium der Harze selbst, zu einer richtigen Vorstellung über die Natur ihrer Zersetzungsproducte durch die Wärme gelangen. Solche vergleichende Studien über die Harze und ihre Destillationsproducte habe ich in dem Laboratorium des Herrn Prof. Liebig unternommen. Verschiedene Harze wurden der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, theils in dem Zustande, wie sie der Handel liefert, theils nachdem sie in ihre einzelnen Bestandtheile zerlegt worden waren. Durch die wenigen Versuche, welche anzustellen mir bis jetzt vergönnt war, glaube ich auf einen Weg gelangt zu seyn, der wohl zu einer richtigeren Vorstellung

über die Gruppe der mannichfaltigen Verbindungen, die man unter dem Namen Harze begreift, führen dürfte, und ich habe die Absicht, sobald die Umstände es mir gestatten, diesen interessanten Gegenstand weiter zu verfolgen.

Unter den verschiedenen Verbindungen, welche mir die trockne Destillation der Harze bis jetzt geliefert hat, hab' ich bereits eine genauer studirt; das Folgende, welches die Zusammensetzung derselben, so wie die Beschreibung ihrer Eigenschaften enthält, möge demnach als der erste Abschnitt einer längeren Reihe von Untersuchungen betrachtet werden.

Wird Guajacharz, wie es im Handel vorkommt, in einer Retorte der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, so schmilzt es schon bei einer ziemlich niedrigen Temperatur; ungefähr bei 300° vollkommen flüssig geworden, fängt es an sich zu zersetzen, indem sich in der abgekühlten Vorlage ein Gemenge von Wasser und ölartigen Producten verdichtet. Die Destillation geht sehr regelmäfsig von Statten, bis die dickgewordene Harzmasse sich aufbläht und nur noch bei gesteigerter Temperatur flüchtige Producte entweichen läfst.

Das übergegangene ölartige Product ist schwerer wie Wasser und besitzt eine gelbliche Farbe; sein Geruch ist stark, aber schwer definirbar, er hat einige Analogie mit dem Geruch, welcher sich entwickelt, wenn man Guajacharz auf glühende Kohlen wirft; sein piquanter, pfefferiger Geschmack erinnert an Gewürznelken. Es löst sich mit Leichtigkeit in Alkohol und Aether, nur in geringer Menge in Wasser, welches eine deutlich saure Reaction davon annimmt. Dieses Product besteht, wie diefs schon Unverdorben*) angegeben hat, aus zwei verschiedenen Substanzen, von denen die eine leichter als Wasser und ohne bestimmte Reaction, schon bei sehr niedriger Tempe-

*) Geigers Handb. der Pharm. Ausg. von Lieb. p. 1077.

peratur destillirt, während die andere, welche schwerer als Wasser ist, und die Eigenschaften einer Säure besitzt, erst bei sehr hoher Temperatur übergeht. Diese letztere, welche ich **Pyroguajacsäure** genannt habe, ist der Gegenstand der folgenden Mittheilung, indem ich das indifferente Oel für den Augenblick bei Seite lasse.

Die Darstellung der Pyroguajacsäure bietet keine Schwierigkeiten dar. Das rohe Product der trocknen Destillation des Guajacharzes wird mit destillirtem Wasser gewaschen und einer zweiten Destillation unterworfen, welche man sehr gut auf einem Sandbad über der Spirituslampe vornehmen kann. Indem man im Anfang die Hitze mäfsigt, destillirt zuerst nur Wasser und das leichte indifferente Oel in die Vorlage über; wenn man nunmehr die Temperatur langsam steigen läfst, so kommt endlich ein Zeitpunkt, wo nichts mehr übergeht; alsdann giebt man starkes Feuer, und die Destillation der Pyroguajacsäure beginnt. Es ist gut, die ersten Producte besonders aufzufangen und ebenso die Destillation nicht bis zu Ende zu treiben; was zwischen dem ersten und letzten Drittheil übergeht, kann als reine Säure betrachtet werden. Sie ist nichtsdestoweniger noch gelblich gefärbt, und um sie ganz farblos zu erhalten, mufs sie in einem Strom von Kohlensäure noch einmal destillirt werden.

Die Pyroguajacsäure besitzt ungefähr den Geschmack und Geruch des rohen Productes der trocknen Destillation des Guajacharzes; ihre Dichtigkeit ist bei $+ 22^{\circ} = 1{,}119$; ihr Siedpunkt liegt bei $+ 210^{\circ}$ und erhält sich constant, wenn man die Operation in einer Atmosphäre von Kohlensäure vornimmt; an der Luft oxydirt sich die Säure und ihr Siedpunkt steigt dann allmählich. In sauerstofffreien Gefäfsen destillirt die Pyroguajacsäure ohne Rückstand; durch einen brennenden Körper läfst sie sich entzünden und brennt mit weifser, rufsender Flamme. Sie ist in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, nur sehr wenig in Wasser löslich, sie löst sich nicht bemerklich in Am-

moniakflüssigkeit, und vermag die kohlensauren Alkalien nicht zu zersetzen; dagegen wird sie mit der gröfsten Leichtigkeit von Kalilauge aufgenommen. Diese Lösung bleibt nur beim Abschlusse der Luft durchsichtig; bei Gegenwart von Sauerstoff trübt sie sich und wird schwarz und diese Färbung pflanzt sich sehr schnell von der Oberfläche der Flüssigkeit bis zum Boden des Gefäfses fort.

Gleich mehreren andern flüchtigen Oelen absorbirt die Pyroguajacsäure den Sauerstoff mit der gröfsten Begierde, sie färbt sich hierbei roth, welche Farbe in dem Mafse, als die Oxydation fortschreitet, dunkler wird, bis zuletzt die ursprünglich farblose Säure ganz undurchsichtig geworden ist. In Folge dieser grofsen Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt die Säure ein ausgezeichnetes Reductionsvermögen; ihre alkoholische Auflösung reducirt Gold- und Silbersalze und verwandelt Eisenoxyd und Kupferoxyd in ihren Verbindungen mit Säuren in die niederen Oxydationsstufen dieser Metalle. Salpetersäure greift selbst in verdünntem Zustande und bei gewöhnlicher Temperatur die Pyroguajacsäure mit Heftigkeit an und färbt sie roth; bei Mitwirkung der Wärme tritt eine sehr lebhafte Reaction ein. Ich habe bis jetzt die flüchtigen Producte dieser Zersetzung nicht studirt; in der Retorte bleibt Oxalsäure zurück.

Die Pyroguajacsäure wird ebenfalls von dem Chlor lebhaft angegriffen; sie färbt sich dabei Anfangs bräunlich, dann beinahe schwarz. Diese Färbung verschwindet aber in der Folge gröfsten Theils wieder und die Säure verwandelt sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und Bildung von Chlorwasserstoffsäure in eine feste, krystallinische Masse. Der neue Körper schmilzt bei niedriger Temperatur, bei gesteigerter Wärme sublimirt er und bedeckt den kälteren Theil der Gefäfswände mit einem Anflug langer, durchsichtiger, biegsamer Krystallnadeln. Auf diese Weise kann man ihn ähnlich wie Benzoesäure, rein

erhalten. Brom und Jod scheinen eine analoge Wirkung hervorzubringen.

Eine alkoholische Auflösung von Pyroguajacsäure wird durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt; der in Wasser unlösliche Niederschlag löst sich vollkommen in concentrirtem Weingeist, durch Verdampfung desselben oder durch Zusatz von Wasser wird er wieder gefällt. Er schmilzt bei 100° und nimmt das Ansehen eines Harzes an. Ich komme sogleich auf seine Zusammensetzung zurück.

Die Elementaranalyse der Pyroguajacsäure wurde durch Verbrennung mittelst Kupferoxyd gemacht; einige Stücke geschmolzenen, chlorsauren Kalis, welche an das Ende der Verbrennungsröhren gelegt wurden, lieferten bei Beendigung der Operation einen Strom trocknen Sauerstoffgases. Ich analysirte sowohl die Säure, welche durch successive Destillation gereinigt, als auch diejenige, welche aus der Bleiverbindung wieder abgeschieden worden war.

Durch Destillation reinigte ich die Säure auf folgende Weise. Das Product einer ersten Destillation, welches bei 210° siedete, wurde zum zweiten Male in einem Strome trockner Kohlensäure destillirt. Zur Analyse wählte ich den mittleren Theil des neuen Destillates, welchen ich sogleich in gewogene Glaskügelchen einschmolz. Die Verbrennung lieferte folgende Resultate:

I. 0,2950 Pyroguajacsäure gaben 0,7448 Kohlensäure und 0,1805 Wasser.

II. 0,2210 Pyroguajacsäure gaben 0,5562 Kohlensäure und 0,1317 Wasser.

Aus diesen Zahlen fliefsen folgende Procente:

	I.	II.
Kohle	68,92	68,63
Wasserstoff	6,79	6,89
Sauerstoff	24,29	24,48
	100,00	100,00.

Ich stellte nunmehr das Bleisalz der Säure dar, indem ich die alkoholische Auflösung derselben mit basisch essigsaurem Bleioxyd fällte. Der Niederschlag wurde mit vielem Wasser gewaschen und in der Kälte mittelst Schwefelsäure zersetzt. Das Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd und ausgeschiedener Säure wurde in einer Probirröhre mit Aether geschüttelt, welcher die letztere aufnahm. Ich wusch nunmehr die aetherische Auflösung mit einer grofsen Menge Wassers, um jede Spur von Schwefelsäure zu entfernen und unterwarf sie alsdann in einem Strome trockner Kohlensäure der Destillation. Der Unterschied zwischen dem Siedpunkte des Aethers und des Wassers einer und der Säure andrer Seits gestatteten mir durch eine gemäfsigte Destillation, die beiden ersten Flüssigkeiten zu entfernen und am Ende der Operation die reine Säure zu gewinnen. Gröfserer Sicherheit wegen, wurden auch bei dieser Destillation die Producte fractionirt und zur Verbrennung derjenige Theil des Destillates gewählt, welcher während des zweiten Drittels der Operation übergegangen war.

I. 0,3812 Pyroguajacsäure gaben 0,2387 Wasser.

II. 0,2252 Pyroguajacsäure gaben 0,5644 Kohlensäure und 0,1354 Wasser.

III. 0,3505 Pyroguajacsäure gaben 0,8848 Kohlensäure und 0,2160 Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	I.	II.	III.
Kohle	—	68,35	68,84
Wasserstoff	6,95	6,72	6,84
Sauerstoff	—	24,93	24,32
		100,00	100,00.

Die Uebereinstimmung dieser Versuchszahlen mit den Resultaten der früheren Analysen läfst keinen Zweifel über die Zusammensetzung und die Identität der Körper, mit welchen ich gearbeitet habe.

Das arithmetische Mittel aller Versuchszahlen läfst sich in folgenden Ausdruck nach Aequivalenten*) übersetzen:

$$C_{15}\ H_6\ O_4$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Zahlen ergiebt:

berechnet	Aequiv.	gefunden
68,70	C_{15}	68,68
6,87	H_6	6,83
24,43	O_4	24,49
100,00		100,00.

Hiernach würde das Aequivalent der Säure 1637,5 seyn; nimmt man an, dafs sie ein Aequivalent Wasser enthalte, so läfst sich ihre Zusammensetzung durch die Formel: $C_{15}\ H_6\ O_3 + H\,O$ repräsentiren und das Aequivalent der wasserfreien Säure beträgt 1525.

Ich habe versucht, die Dichtigkeit des Dampfs der Pyroguajacsäure zu bestimmen. Die Leichtigkeit, mit welcher sie sich an der Luft, besonders bei höherer Temperatur, oxydirt, hat mich genöthigt, den Ballon vor dem Eintritt der Flüssigkeit mit Kohlensäure zu füllen. Bei dem Versuche wurden folgende Zahlen erhalten:

Gewicht des mit Kohlensäure gefüllten Ballons . .	27,771 Gr.
Temperatur der Wage	+ 25°
Barometerstand während der Operation	751 m. m.
Temperatur des Oelbades	+ 263°
Gewicht des mit Dampf erfüllten Ballons	28,157 Gr.
Capacität des Ballons	273 C. C.
Zurückgebliebene Kohlensäure	0.
Gewicht eines Liters Dampf	6,366 Gr.
Dichtigkeit des Dampfes	4,900.

*) C = 75 H = 12,50.

Indem man die Dichtigkeit des Dampfes nach der Formel C_{15} H_9 O_4 berechnet, ergeben sich folgende Zahlen:

Kohle	15 .	0,84279	= 12,64185
Wasserstoff	9 .	0,13760	= 1,23840
Sauerstoff	4 .	1,10260	= 4,41040.
Berechnete Dichtigkeit			18,29065.

Die gefundene Dichtigkeit beträgt ungefähr ein Viertheil der berechneten:

$$\frac{18{,}29065}{4} = 4{,}57266.$$

Ein Aequivalent Pyroguajacsäure enthält mithin 4 Dampfvolumina.

Die im Vorhergehenden enthaltenen Resultate fanden eine Bestätigung in der Analyse des pyroguajacsauren Bleioxyds.

Ich schlug eine mit wenig Weingeist versetzte Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd mit einer alkoholischen Lösung reiner Pyroguajacsäure nieder, wodurch ein vollkommen weifser, flockiger Niederschlag entstand, welcher allmählig die käseartige Beschaffenheit des Chlorsilbers annahm. Ich gofs die weingeistige Flüssigkeit, welche eine grofse Menge Bleisalz aufgelöst enthielt, von dem Niederschlag ab, und wusch ihn mit einem Gemenge gleicher Volumina Alkohol und Wasser. Die weingeistige Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis etwa auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens abgedampft, lieferte eine neue Menge Bleisalz, welche besonders gesammelt und auf dieselbe Weise wie der Niederschlag gewaschen wurde. Beide Salze waren in concentrirtem Alkohol löslich, aus welcher Lösung sie durch Wasser gefällt wurden; beide schmolzen bei + 100° und gewannen hierdurch Ansehen und Sprödigkeit der Harze. Bei + 100° getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr bemerklich, zeigten sie bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung:

1. Salz 62,70 p. C. Bleioxyd
2. Salz 62,65 p. C. —

Die Verbrennung des ersten Salzes mittelst Kupferoxyd lieferte folgende Resultate:

0,6667 pyroguajacsaures Bleioxyd gaben 0,6248 Kohlensäure und 0,1380 Wasser,

welche Zahlen folgender procentischen Zusammensetzung entsprechen:

Kohle	25,55
Wasserstoff. . . .	2,30
Sauerstoff	9,45
Bleioxyd	62,70
	100,00.

Diese Zahlen stimmen hinlänglich mit denen, welche die Theorie erheischt, wenn man das untersuchte Salz als eine Verbindung betrachtet von einem Aequivalent Pyroguajacsäurehydrat mit 2 Aequivalenten Bleioxyd, nach der Formel:

$$C_{15}\ H_8\ O_3,\ HO + 2\,PbO$$

oder auch als eine Verbindung neutralen, wasserfreien, pyroguajacsauen Bleioxyds mit einem Aequivalente Bleioxydhydrats, nach der Formel:

$$C_{15}\ H_8\ O_3,\ PbO + PbO,\ HO.$$

Wenn man die procentische Zusammensetzung des Salzes nach einer oder der andern dieser Formel berechnet, so gelangt man zu Zahlen, welche sehr nahe mit den gefundenen übereinstimmen:

berechnet	Aequiv.	gefunden
25,41	C_{15}	25,55
2,54	H_9	2,30
9,05	O_4	9,45
63,00	$(PbO)_2$	62,70
100,00		100,00.

Das Verhalten der Pyroguajacsäure gegen Chlor läfst erwarten, dafs diese Säure bei geeigneter Behandlung neue Körper liefern wird, deren Zusammensetzung ein helleres Licht über ihre moleculäre Constitution verbreiten dürfte. Ich gedenke diese Producte zum Gegenstande einer folgenden Untersuchung zu machen.

Analyse des Mineralwassers zu Salzhausen;

von *J. Liebig.*

Die Temperatur des Wassers war, bei 12,75 Temperatur der Luft, am 7. April, 1843 13,25°.

Das spec. Gewicht des Wassers ist bei 15° C = 1,00938.

Qualitative Analyse.

Das vollkommen klare Wasser trübt sich beim Erhitzen zum Sieden, so wie beim Stehen an der Luft, indem sich unter Verlust an Kohlensäure ein gelblichweifser Niederschlag bildet, der kohlensauren Kalk und Eisenoxyd enthält. Das von dem Niederschlag abfiltrirte Wasser enthält an Basen: Kali, Natron, Kalk, Magnesia; an Säuren und den sie vertretenden Körpern: Schwefelsäure, Chlor und etwas Brom, welches letztere in der Mutterlauge bestimmt wurde. In geringer Menge vorhanden sind aufserdem noch: Kieselerde, Thonerde, Quellsäure und Quellsatzsäure, Phosphorsäure, Lithion; Jod konnte nicht darin nachgewiesen werden. Das Lithion wurde auf gewöhnliche Weise in der Mutterlauge, die Phosphorsäure, Thonerde, Quellsäure und Quellsatzsäure in dem ocherigen Niederschlag aufgefunden, der sich in reichlicher Menge an den Röhren ansetzt, in welchen die Soole aufgepumpt wird.

Quantitative Analyse.

Sie zerfiel der Natur des Wassers nach in die Bestimmung der Bestandtheile des beim Kochen entstehenden Niederschlags, und in die Bestimmung der im gekochten Wasser enthaltenen Verbindungen. Die Ermittelung der Kohlensäure geschah wie gewöhnlich, mit dem Unterschiede allein, dafs die Quantität der Kohlensäure in den erhaltenen Niederschlägen nicht dem Volum, sondern dem Gewichte nach bestimmt wurde.

1. Bestimmung der Gesammtmenge der fixen Bestandtheile.

112,10 Grm. Wasser gaben 1,428 über 100° getrockneter fixer Bestandtheile = 1,273 pCt.

2. Bestimmung des Chlors.

I. 112,10 Grm. Wasser gaben 2,938 Chlorsilber.
II. 112,10 „ „ „ 2,930 „

Mittel = 2,934.

entsprechend 2,613 pCt. = 0,6446 pCt. Chlor.

3. Bestimmung der Schwefelsäure.

I. 448,40 Wasser gaben 0,632 schwefelsauren Baryt.
II. 448,40 „ „ 0,604 „ „

im Mittel = 0,618

entsprechend 0,137 pCt. = 0,0470 pCt. Schwefelsäure.

4. Bestimmung des Chlorkaliums und Chlornatriums.

448,40 Wasser gaben an Chlornatrium und Chlorkalium 4,259 = 0,9520 pCt. Hierin wurde gefunden mittelst Platinchlorid 0,129 Chlorplatinkalium = 0,0087 pCt. Chlorkalium.

Das Wasser enthält hiernach in 100 Th.

Chlornatrium . . . 0,9433
Chlorkalium . . . 0,0087 } = 0,9520 pCt.

5. Bestimmung der Bittererde.

I. 672,60 Gr. Wass. gaben 0,641 phosph. Bittererde = 0,0953 pCt.
II. 448,40 „ „ „ 0,414 „ „ = 0,0923 „

im Mittel = 0,0938 „

entsprechend 0,03439 Bittererde oder 0,0800 pCt. Chlormagnesium.

6. Controle der Bestimmung der Chlormetalle.

Nach 4 und 5 wurde gefunden: Chlornat. 0,9433 = 0,5692 Chlor.
Chlorkalium 0,0087 = 0,0041 „
Chlormagnesium 0,0800 = 0,0592 „
in Summa = 0,6325 „
Nach 1 enthalten 100 Th. Wasser . . . . = 0,6446 „

7. Bestimmung des Totalgehalts an Kalk.

I. 448,40 Grm. Wasser gaben 0,501 kohlens. Kalk
II. 448,40 „ „ „ 0,506 „ „
Mittel 0,5035 = 0,1122 pCt.

8. Bestimmung des schwefelsauren Kalks.

672,60 Grm. Wasser, von dem durch Kochen entstandenen Niederschlag abfiltrirt, gaben:

0,3575 kohlensauren Kalk = 0,0531 pCt.
entsprechend . . . 0,02989 pCt. Kalk.

Die unter 3 gefundene Schwefelsäuremenge = 0,0470 verlangt zur Bildung von schwefelsaurem Kalk 0,03339 Kalk.

Das Wasser enthält also:
Schwefelsauren Kalk . . . 0,08039.

9. Bestimmung des kohlensauren Kalkes.

672,60 Grm. Wasser gaben in dem durch's Kochen entstehenden Niederschlag 0,3815 kohlensauren Kalk = 0,0567 pCt., entsprechend 0,02478 Kohlensäure.

10. Controle der Kalkbestimmungen.

In 8 wurde gefunden: kohlensaurer Kalk 0,0531 pCt.
In 9 „ „ „ „ 0,0567 „
Summa 0,1098 „
Der Totalgehalt beträgt nach 7 . . . 0,1122 „

11. Bestimmung des Eisens.

I. 448,40 Grm. Wasser gaben 0,005 Eisenoxyd
II. 672,60 „ „ „ 0,0075 „ } = 0,0011 pCt.

entsprechend 0,0016 kohlensaurem Eisenoxydul, welches enthält an Kohlensäure 0,00061.

12. Bestimmung der Kieselerde.

448,40 Grm. Wasser gaben 0,005 Kieselerde = 0,0011 pCt.

13. Bestimmung des Broms.

Zur Bestimmung des Broms wurde die auf der Saline gewonnene Mutterlauge verwendet, aus welcher sich das Doppelsalz von Chlorkalium und Chlormagnesium schon abgesetzt hatte; sie geschah in folgender Weise:

716,6 Grm. Mutterlauge von 1,295 spec. Gew. bei 15° C. wurden in einer Retorte mit Braunstein und hinreichender Salzsäure zum Sieden erhitzt und das sorgfältig abgekühlte Destillat in etwas Kalilauge aufgefangen. Das übergehende Chlorbrom war von Bromkohlenstoff begleitet, der sich beim Stehen der Flüssigkeit krystallinisch daraus absetzte und auch durch Destillation abgeschieden werden konnte. Um das Brom darin durch salpetersaures Silberoxyd fällbar zu machen, wurde das Destillat von der alkalischen Flüssigkeit mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd gekocht, so lange noch Zersetzung stattfand. Die alkalische Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, geschmolzen, mit Salpetersäure übersättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Die vereinigten Niederschläge wogen 6,077 Grm. 3,6065 dieses Gemenges von Chlor- und Bromsilber gaben, in einem Strom von Chlorgas geschmolzen, 3,377 reines Chlorsilber. Aus der auf obige Quantität = 6,077 berechneten Differenz = 0,3867 ergiebt sich der Bromgehalt von 716,6 Grm. Mutterlauge = 0,706 Grm. = 0,098 pCt., was nahezu 1 Pfd. Brom in 1000 Pfd. Mutterlauge entspricht.

Nach dem Durchschnitt eines zwölfjährigen Betriebs liefern

4,211965 hess. Cubikfufs Soole jährlich 453 Centner Mutterlauge, aus welcher sich das oben angeführte Doppelsalz abgesetzt hat. Berechnet man hieraus (4,211965 Cub. Fufs Mineralwasser = $132^{86}/_{100}$ Mill. Pfund) den Bromgehalt des Wassers, so ergiebt sich, dafs es in 10,000 Theilen 0,00334 Th., oder in einem Pfunde 0,00256 Gran Brom enthält. Diese entsprechen an Bromnatrium in 10,000 Th. = 0,004333 Th. oder in einem Pfunde = 0,003327 Gran.

14. Bestimmung der Kohlensäure.

360 Cubik-Centimenter Wasser = 363,37 Grm. gaben, auf die gewöhnliche Weise mit Ammoniak und Chlorcalcium gefällt:

1. Kohlensaure Erden bei 100° getr. = 0,6383
2. „ „ „ „ „ = 0,6115
3. „ „ „ „ „ = 0,6301

Mittel = 0,6266.

entsprechend: 0,1724 pCt.

1. 0,749 dieses Niederschl. gaben Kohlensäure 0,230 = 30,70 pCt.
2. 0,609 „ „ „ „ 0,184 = 30,21 „

Mittel = 30,455 „

0,1724 Grm. dieser kohlensauren Erden, welche aus 100 Th. Wasser erhalten wurden, enthalten demnach 0,0525 Grm. Kohlensäure, welche in dem Wasser im freien und gebundenen Zustande vorhanden sind.

Man hat also:

Gesammtmenge der Kohlensäure	0,0525 pCt.
Gebunden ist an Kalk nach 9.	0,0248 „
An Eisenoxydul nach 11	0,0006 „
Zusammen =	0,0254 „
bleibt freie Kohlensäure	0,0271 „

entsprechend 13,6 Cubik-Centimeter bei 0° und 0,76 m. Barometerstand = 14,4 C. C. bei 13,25°, als der Temperatur der Quelle.

Zusammenstellung.

10,000 Gewichtstheile Mineralwasser enthalten:

a. Fixe Bestandtheile.

a. In wägbarer Menge vorhanden.

	im Jahr 1843		im Jahr 1825
Chlornatrium	94,33		
Chlorkalium	0,87	—	95,46
Chlormagnesium . . .	8,00	—	11,44
Schwefelsaurer Kalk .	8,03	—	14,55
Kohlensaurer Kalk . .	5,67		
Kohlens. Eisenoxyd . .	0,16		
Kieselerdé	0,11		
Bromnatrium	0,00334.		

b. In unwägbarer Menge vorh.

Chlorlithium.
Phosphorsaure Thonerde.
Quellsäure.
Quellsatzsäure.
Organische Materie.

Summe der fixen Bestandtheile 117,17334.

b. Flüchtige Bestandtheile.

Freie Kohlensäure . . . 2,71

Summe = 119,88334.

Ein Pfund Wasser = 16 Unzen = 7680 Gran enthält:

Chlornatrium	72,4454.
Chlorkallum	0,6681.
Chlormagnesium . . .	6,1440.
Schwefelsauren Kalk .	6,1670.
Kohlensauren Kalk . .	4,3545.
Kohlens. Eisenoxydul .	0,1228.
Bromnatrium	0,0033.
Kieselerde	0,0844.
Summe d. fixen Bestandth. =	89,9895.
freie Kohlensäure	1,5360
Summe aller Bestandtheile	91,5345.

1,5360 Gran Kohlensäure entsprechen 4,60 Cubikzoll kohlensaurem Gas bei 13,25° C., die also in einem Pfunde Wasser enthalten sind.

Aus der Vergleichung der vorliegenden Analyse des Salzhausener Mineralwassers mit der Untersuchung, die ich mit demselben Wasser vor 18 Jahren angestellt habe, ergiebt sich, dafs das absolute und relative Verhältnifs der Bestandtheile der Quelle sich etwas geändert hat. Diese Aenderungen sind für den Kochsalzgehalt sehr klein, sie sind aber sehr in die Augen fallend für Chlorcalcium, welches als Bestandtheil der Quelle früher 3½ pCt. betrug und jetzt gänzlich fehlt. In der neuen Untersuchung ist der für seine medicinische Wirkung wichtige Eisengehalt bestimmbar gewesen, er ist so beträchtlich, dafs er im frischen Wasser durch Zusatz von etwas Blutlaugensalz sich durch die entstehende blaue Färbung sogleich zu erkennen giebt.

In allen Reactionen auf Jod zeigte sich in meiner ersten Untersuchung ein gelber oder brandgelber Körper, der den chemischen Character des Jods besafs, ohne dafs ich jedoch damals im Stande gewesen wäre, die das Jod charakterisirende, indigblaue Verbindung mit Amylon hervorzubringen. Die genaue Untersuchung zeigte jetzt, dafs die beobachteten Reactionen nicht dem Jod, sondern dem damals noch nicht entdeckten Brom angehören, wovon das Wasser, verglichen mit andern, so beträchtliche Mengen enthält, dafs es (oder vielmehr die Mutterlauge) in dem chemischen Laboratorium zu Giefsen zur Bromgewinnung benutzt wird.

Ueber das krystallisirte und über das flüssige Cedernöl;

von *Philipp Walter.*

(Ann. de Chim. et de Phys. Trois. Ser. T. VIII. p. 354.)

Die Untersuchungen*), welche ich über diese Körper veröffentlicht habe, liefsen einige Ungewifsheit über ihre Zusammensetzung. Die durch die Analyse gefundenen Zahlen stimmten mit den nach den angenommenen Formeln berechneten nicht vollkommen überein. Das neue Kohlenstoffatomgewicht, welches diesen Mangel an Uebereinstimmung noch fühlbarer machte, und die Ansicht von Berzelius, dafs das Cedrén dieselbe Zusammensetzung haben möchte, wie das Terpenthinöl, da die Ceder eine Art Wachholderbaum und das Wachholderöl von gleicher Zusammensetzung mit dem Terpenthinöl sey, machten neue Analysen nothwendig.

Die Ursache, dafs die Analysen nicht stimmten, mufste in der Unreinheit der analysirten Materie gesucht werden; ich lenkte daher meine Aufmerksamkeit auf diesen Punkt, und wendete alle Sorgfalt an, um sie auf eine geeignete Weise zu reinigen. Das feste Cedernöl läfst sich durch mehrmaliges Krystallisiren aus Alkohol rein erhalten; im Zustand der Reinheit ist es glänzend weifs. Es wurde geschmolzen und dann analysirt.

0,317 Gr. gaben bei einer Verbrennung mittelst Kupferoxyds, welche durch den Sauerstoffstrom vollendet wurde: 0,939 Gr. Kohlensäure und 0,337 Wasser.

Diese Resultate entsprechen folgenden Procenten:

Kohle	80,77
Wasserstoff . .	11,80.

*) Diese Ann. Bd. XXXIX. S. 247.

Ich fürchtete, dafs eine Spur Kohle der Verbrennung entgangen sey; ich habe schon mehrfach Körper mittelst Kupferoxyds und im Sauerstoffstrom analysirt, wobei sich ein Kohlenstoffverlust herausstellte, wie z. B. die starre Materie, welche sich bei der Destillation des Bernsteins bildet, und die wir, Pelletier und ich, Succisterén genannt haben. Wenn man bei dieser Klasse von Körpern den Kohlenstoff genau bestimmen will, so mufs man der Mischung derselben mit Kupferoxyd etwas chlorsaures Kali zusetzen und die Verbrennung durch den Sauerstoffstrom beendigen.

0,203 Gr. Cedernöl auf die bezeichnete Weise verbrannt, gaben: 0,603 Gr. Kohlensäure und 0,216 Gr. Wasser.

Auf 100 Th. berechnet, entsprechen diese Zahlen:

Kohle	81,00
Wasserstoff . .	11,80.

Diese Analyse stimmt gut mit der Formel $C_{32} H_{56} O_2$; man hat in der That:

			berechn.	gefund.
C_{32}	= 2400	=	81,3	81,0
H_{56}	= 350	=	11,8	11,8
O_2	= 200	=	„	„
	2950		93,1	92,8

Berechnet man nach dieser Formel die Dichtigkeit des Dampfes, so gelangt man zu folgendem Resultate:

C_{32}	26,98
H_{56}	3,85
O_2	2,20
	33,03

$$\frac{33{,}03}{4.} = 8{,}27$$

Diese Zahl steht im Einklang mit dem Ergebnisse des Versuches, bei welchem 8,4 gefunden wurde.

Das Cedrén kann durch mehrmalige Destillation über Phosphorsäure nicht vollkommen gereinigt werden. Ich hielt es früher

für rein, wenn sich bei der Destillation die Phosphorsäure nicht mehr damit färbte. Auf diese Weise erhielt ich das Menthén farblos, rein und von constantem Siedpunkt; nicht so das Cedrén. Um seine Reinigung zu vollenden, mufs man es so lange über Kalium destilliren, bis sich dieses Metall nicht mehr mit einem rothen Häutchen überzieht und das Cedrén farblos übergeht. Das Cedrén, welches ich früher analysirte, war schwach gelblich gefärbt und siedete bei 248° C.; das mittelst Kalium gereinigte ist farblos, sein Sieddunkt liegt bei 237°. Hält man es einige Zeit im Sieden, so wird es verändert, die Flüssigkeit färbt sich gelb und der Siedepunkt steigt. Der Analyse unterworfen, gab es folgende Resultate:

0,26 Gr. mittelst Kupferoxyds und im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben: 0,839 Gr. Kohlensäure und 0,28 Gr. Wasser.

Diefs entspricht in 100 Th.:

Kohle	87,99
Wasserstoff . . .	11,95
	99,94.

Die Formel C_{32} H_{52} steht in vollkommnem Einklang mit diesen Zahlen, sie verlangt:

C_{32}	= 2400	=	88,08
H_{52}	= 325	=	11,92
	2725		100,00.

Die Dichtigkeit des Dampfes nach dieser Formel berechnet, ist die folgende:

C_{32}	26,98
H_{52}	3,57
	30,55

$$\frac{30,55}{4} = 7,64$$

Die durch den Versuch gefundene Dichtigkeit ist 7,9. Die kleine Differenz zwischen dem berechneten und beobachteten

Resultate erklärt sich leicht durch die Veränderung, welche das Cedrén bei anhaltendem Sieden erleidet.

Ich habe auch natürliches Cedrén mit Kalium in Berührung gebracht, und dann so oft über dasselbe destillirt, bis es seinen Glanz behielt. Auf diese Weise erhält man das natürliche Cedrén farblos und von denselben Eigenschaften, und demselben Siedepunkte, wie das künstliche. Der Analyse unterworfen lieferte es folgende Resultate:

0,314 Gr. Cedrén gaben: 1,011 Gr. Kohlensäure und 0,331 Wasser. Auf 100 Th. berechnet, giebt diefs:

Kohle	87,80
Wasserstoff . .	12,01

Die Zusammensetzung des natürlichen und künstlichen Cedréns ist demnach gleich.

Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Ferrocyankalium;

von *G. Fownes, Ph. Dr.*

(Gelesen vor der Chemical society in London am 21. März 1843.)

Wenn feingepulvertes Ferrocyankalium in einer grofsen Flasche oder Retorte mit seinem 8- bis 10fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird, so bildet sich im Anfange der Reaction eine weifse teigige Masse, welche sich jedoch im Verlaufe der Operation wieder auflöst, während eine ausserordentliche Menge permanenten Gases sich entwickelt. Dieses Gas kann über Wasser aufgefangen werden; es ist farblos und durchsichtig, von schwachem Geruch nach Knoblauch. Es trübt eine Kalkwasserlösung *nicht*; bei der Annäherung einer Kerze entzündet es sich und verbrennt mit

hellblauer Flamme unter Bildung von Kohlensäure. Wenn das Gas mit einem Dritttheil seines Volumens reinen Sauerstoffs gemengt und im Heber-Eudiometer durch den elektrischen Funken entzündet wird, so beobachtet man eine Contraction des Gesammtvolums auf ein Drittel und das zurückbleibende Gas wird beinah vollständig von Kalilauge absorbirt. Diese Charaktere bezeichnen das fragliche Gas hinlänglich als reines Kohlenoxyd.

Bei der ersten Einwirkung der Schwefelsäure auf das Ferrocyankalium wird eine grofse Menge Wärme frei; der Geruch nach Cyanwasserstoffsäure ist alsdann einen Augenblick bemerkbar; er verschwindet jedoch, sobald das Aufbrausen beginnt; an seine Stelle tritt eine Spur von Ameisensäuredampf, welche während der ganzen Dauer des Versuches wahrnehmbar bleibt. Gegen Ende der Operation tritt auch schweflige Säure in geringer Menge auf; die Ursache davon wird sogleich verständlich werden.

Wenn man, nachdem die Entwicklung von Kohlenoxydgas aufgehört hat, den nunmehr flüssigen Inhalt der Retorte noch weiter erhitzt, so wird das Auftreten der schwefligen Säure mehr und mehr bemerklich; zu gleicher Zeit beobachtet man eine Anzahl kleiner, weifser, perlartiger Krystallblättchen, welche in der Flüssigkeit umherschwimmen. Diese Schuppen vermehren sich mit grofser Schnelligkeit, bis sie nach Verlauf von 15—20 Minuten nach ihrem ersten Erscheinen den Boden des Gefäfses in einer Schicht von beträchtlicher Dicke bedecken. Beim Umschütteln erglänzen sie wie neu gebildete Krystalle von thionursaurem Ammoniak.

Wenn die Flüssigkeit erkaltet ist, so kann die Säure von dem krystallinischen Niederschlage abgegossen und letzterer, nachdem man ihn ein- oder zweimal mit kaltem Wasser durch Decantiren ausgewaschen hat, auf ein papiernes Filter gebracht werden. Sobald die durchgehende Flüssigkeit nicht mehr stark sauer und zusammenziehend schmeckt, wirft man Filter nebst

Inhalt auf mehrfach gefaltetes Fliefspapier und läfst ihn über Schwefelsäure unter dem Recipienten der Luftpumpe trocknen.

Die saure Flüssigkeit, aus welcher sich die Krystalle abgesetzt haben, enthält Eisenoxyd in Auflösung, so wie schwefelsaures Kali und Ammoniak.

Der neue Körper besitzt nach dem Trocknen ein sehr schönes Ansehen, er gleicht, wie bereits bemerkt, dem thionursauren Ammoniak; mittelst des Mikroskopes sieht man, dafs er aus kleinen, durchsichtigen, sechsseitigen Tafeln besteht. Er verträgt eine Temperatur von 150° C. ohne einen Gewichtsverlust oder irgend eine Veränderung zu erleiden; in der Rothglühhitze zersetzt er sich langsam unter Zurücklassung rothen Eisenoxydes, dem etwas schwefelsaures Kali beigemengt ist. Wie die Bereitungsweise zeigt, ist dieser Körper unlöslich in kaltem Wasser; bei längerer Berührung damit erfolgt jedoch eine langsame Zersetzung, welche indessen durch etwas freie Schwefelsäure verhindert wird. Daher mufs bei der Darstellung längeres Waschen selbst mit kaltem Wasser vermieden werden; sobald die freie Säure entfernt ist, verändert sich das Salz und wird roth. Mit siedendem Wasser erfolgt die Veränderung auf der Stelle, die Substanz nimmt Rostfarbe an, indem Eisenoxyd aufgelöst wird. Auch die Alkalien zersetzen sie augenblicklich, Eisenoxyd, dem die krystallinische Gestalt der Verbindung verbleibt, wird ausgeschieden und in der filtrirten Flüssigkeit kann eine reichliche Menge von Schwefelsäure nachgewiesen werden. Mit kohlensaurem Kali erwärmt, entwickelt die Substanz Ammoniak, das Eisenoxyd wird unter diesen Umständen nicht ausgeschieden, sondern bleibt in Auflösung und ertheilt der Flüssigkeit eine tiefrothe Farbe; bei Zusatz von Wasser schlägt es sich jedoch nieder. Diese Charaktere reichen hin, um die Natur des untersuchten Körpers im Allgemeinen festzustellen.

Eine Quantität sorgfältig im luftleeren Raume getrockneter Substanz wurde der Analyse unterworfen.

20 Grs. in heifser Chlorwasserstoffsäure gelöst und durch Ammoniak niedergeschlagen, gaben 6 Grs. Eisenoxyd; die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft und mit der gewöhnlichen Vorsicht geglüht, liefert 2,9 Grs. schwefelsauren Kalis, entsprechend 1,58 Grs. Kali.

20 Grs. Substanz, in heifser Salzsäure gelöst und mit Chlorbarium niedergeschlagen, gaben 34,4 Grs. geglühten schwefelsauren Baryts, entsprechend 11,8 Grs. Schwefelsäure.

20 Grs. Substanz mit Ammoniak digerirt und filtrirt, gaben 5,9 Grs. Eisenoxyd; die Auflösung lieferte durch Fällen mit Baryt 34,2 Grs. schwefelsauren Baryts, entsprechend 11,74 Grs. Schwefelsäure.

Diese Zahlen führen zu folgenden Procenten, wobei das Ammoniak aus der Differenz berechnet wurde:

Schwefelsäure . . .	59,0	58,7
Eisenoxyd	30,0	29,5
Kali	7,9	
Ammoniumoxyd . .	3,1	
	100,0	

Die Analyse eines Salzes von einer anderen Bereitung führte zu nahe mit den obigen übereinstimmenden Resultaten.

Man wird erkennen, dafs das Verhältnifs der Schwefelsäure zum Eisenoxyd beinah genau dasselbe ist, welches in dem gewöhnlichen Eisenalaun obwaltet. Die Formel:

$$2\,(Fe_2\,O_3,\,3\,SO_3) + \begin{cases} K\,O,\,SO_3 \\ N_2\,H_8\,O,\,SO_3 \end{cases}$$

verlangt in 100 Th.:

Schwefelsäure	58,0
Eisenoxyd	28,8
Kali	8,5
Ammoniumoxyd . . .	4,7
	100,0.

Wenn man die Unmöglichkeit eines vollkommnen Auswaschens der Krystalle ohne Zersetzung bedenkt, so dürfte vielleicht eine Vergleichung der berechneten und gefundenen Resultate befriedigend erscheinen.

Der wasserfreie Eisenalaun ist offenbar der Typus einer grössern Anzahl krystallisirender, wasserfreier schwefelsaurer Salze, welche sich unter ähnlichen Umständen erzeugen. So löst sich z. B. gepulverter Eisenvitriol in siedender Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure, das Oxydul geht hierbei in Oxyd über, welches unmittelbar nach seiner Bildung in Verbindung mit der Säure als weifsröthliches Krystallpulver niederfällt. Wasserfreies, schwefelsaures Kupferoxyd und Nickeloxydul können auf dieselbe Weise erhalten werden, ebenso das Doppelsalz von schwefelsaurem Nickeloxydul und Kali. Das Kupfersalz hat eine schöne Lilafarbe, das Nickelsalz ist hellgelb. Alle diese Verbindungen jedoch zersetzen sich mit Wasser, das schwefelsaure Eisenoxyd ist noch am stabilsten; allein auch dieses löst sich zuletzt gröfsten Theils auf.

Die Zersetzung, welche das Ferrocyankalium unter dem Einflusse der Säure erlitten hat und sein Zerfallen in die beobachteten Producte erklärt sich sehr leicht.

1 Aeq. Ferrocyankalium und 9 Aeq. Wasser enthalten die Elemente von 6 Aeq. Kohlenoxyd, 3 Aeq. Ammoniak, 2 Aeq. Kali und 1 Aeq. Eisenoxydul.

1 Aeq. Ferrocyankalium	$C_2\ N_6\ \ Fe\ K_2$
+9 Aeq. Wasser	$H_{18}\ O_9$
=	$C_6\ N_6\ H_{18}\ O_9\ Fe\ K_2$
6 Aeq. Kohlenoxyd .	$C_6\ \ O_6$
+3 Aeq. Ammoniak .	$N_6\ H_{18}$
+2 Aeq. Kali	$O_2\ \ K_2$
+1 Aeq. Eisenoxydul .	$O\ Fe$
=	$C_6\ N_6\ H_{18}\ O_9\ Fe\ K_2$.

In einer späteren Periode, nachdem die Entwicklung von Kohlenoxydgas aufgehört hat und die Temperatur sehr hoch gestiegen ist, oxydirt sich das Eisenoxydul auf Kosten eines Theils der Säure, schweflige Säure entwickelt sich und nach und nach bildet sich der Eisenalaun, während der Ueberschufs des schwefelsauren Alkalis in Auflösung bleibt.

Zum Schlusse scheint es mir nicht unzweckmäfsig, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf den beschriebenen Versuch zu lenken, als auf eine äufserst wohlfeile Quelle des Kohlenoxydgases zu Zwecken der Untersuchung oder des Unterrichtes. Durch Behandlung einer halben Unze gelben Salzes mit etwas Vitriolöl in einer gewöhnlichen, mit durchbohrtem Kork und Entwicklungsröhre versehenen Florentiner Flasche, erhält man mehr als 300 Cubikzoll Gas, welches sich in hohem Grade durch seine Reinheit auszeichnet; es trübt nicht im mindesten eine Lösung von Kalkwasser und verwandelt sich beim Explodiren mit seinem halben Volumen Sauerstoff vollständig in Kohlensäure. Diese Reinheit behält das Gas bis gegen Ende der Operation bei, wo, wie bereits bemerkt wurde, eine kleine Menge schwefliger Säure sich bildet.

Ueber die Zusammensetzung des Badeschwammes;

von *J. H. Croockewit.*

(Scheikundige Onderzoekingen, gedaan in het Labor. der Utrechtsche Hoogeschool 2de Deel 1ste Stuk. p. 1.)

Einigen Analysen von Prof. Mulder (Scheikundig Archief Deel III. p. 93 und V. p. 281) zufolge, besteht die rohe Seide, eine kleine Menge fetter Materien, und bei der gelben Seide etwas Farbstoff (0,005 pCt.) abgerechnet, aus drei organischen Hauptstoffen.

Die äufserste Umhüllung eines Seidenfadens ist, wie sich sowohl aus ihren Eigenschaften, als auch aus der Analyse ergiebt, Gelatine, eine Materie, welche so allgemein im thierischen Körper verbreitet ist. Man entfernt diesen Stoff aus der Seide durch Kochen mit Wasser. Nach 1½ bis 2tägigem Kochen ist aller Leim abgeschieden, so dafs Gallusinfusion keine Fällung mehr in der Abkochung bewirkt.

Nach dieser Behandlung haben die Fäden absolut nichts von ihrer Elasticität und Festigkeit verloren; rohe Seide enthält nach Mulder 19,08 pCt. Leim.

Unter der äufseren Leimumkleidung folgt eine zweite Hülle, welche ebenfalls aus einem im Thier-, aber auch im Pflanzenreiche vielfältig vorkommenden Körper, nämlich Albumin besteht. Kocht man die von Leim gereinigte Seide einige Zeit mit concentrirter Essigsäure aus, so wird das Albumin vollständig entfernt. Es scheint indessen sehr innig mit dem Kernstoffe der Seide verbunden zu seyn, da es erst nach 60—70 stündigem Kochen und mehrmaligen Erneuern der Säure gelang, diesen Stoff vollkommen aufzulösen; ein Tropfen der zur letzten Abkochung verwendeten Säure hinterliefs beim Verdampfen auf einem Uhrglas keinen Rückstand; die Säure färbte sich bei jeder Abkochung, aufser bei der letzten, hellgelb. Die Natur der zurückbleibenden Seide hat sich nunmehr vollständig geändert, ihre Farbe ist weifs und glänzend geblieben, allein die Fäden haben ihre Dehnbarkeit vollkommen eingebüst, so dafs man ein Bündel von fünfzig und mehr mit Leichtigkeit zwischen den Fingern zerreiben kann; man sieht alsdann, wie die Fäserchen sich absondern und fortstäuben. Der Faserstoff ist von Mulder zuerst in der Seide, dann aber auch in den Herbstfäden aufgefunden worden. Er nannte ihn zur Unterscheidung Fibroïn, indem er nämlich von der Ansicht ausging, dafs dieser Stoff bei den niederen Thierklassen die wichtigen Functionen erfülle, welche bei Thieren höherer Ordnung dem Fibrin angehören.

Eine Untersuchung, welche ich über den Badeschwamm angestellt habe, hat, meiner Meinung nach, dieser Ansicht einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit verliehen und defshalb schien es mir nöthig, vorerst mit einigen Worten an die Analyse der Seide zu erinnern. Aus einer nunmehr folgenden Vergleichung der Zusammensetzung des Schwammes und des Fibroïns aus Seide, wird sich ergeben, dafs beide Körper identisch sind, ein Resultat, welches durch das vergleichende Studium der Eigenschaften beider Substanzen bekräftigt wird.

Eine Vergleichung zwischen zwei so heterogenen Körpern kann wohl nicht unstatthaft erscheinen, da man gegenwärtig hinlänglich darin übereingekommen ist, dafs die *Spongilla* nicht zu dem Pflanzen-, sondern zu dem Thierreiche gerechnet werden mufs. Viel ist über die Natur der Schwämme geschrieben und gestritten worden; in dem Endresultat aber stimmen jetzt die meisten Zoologen überein. Dieser Ansicht gehört auch Dujardin an, dessen Gründe jedoch John Hogg durch seine Beobachtungen über die *Spongilla fluviatilis* (Transactions of the Linnean Society of London Vol. XVIII. (1840) p. 363—368) zu widerlegen sucht. Viele seiner Einwürfe kann man als ungenügend betrachten; der Mangel jedoch des allen Thieren der niedrigsten Klassen eigenthümlichen Hauptorgans, des Magens nämlich, konnte mit einiger Wahrscheinlichkeit für die pflanzenartige Natur dieses Körpers sprechen. Aber die Fortpflanzungsweise, welche für die auf der Grenze beider Naturreiche stehenden Körper ein viel schlagenderes Unterscheidungsmittel abgiebt, ist von Hogg, wie Link (Jahresbericht für Physiologische Botanik, J. 1840. p. 79) nach meiner Ansicht, mit Recht bemerkt, sehr gesucht und wahrscheinlich auch falsch erklärt worden. Auch die mannichfaltigen Bewegungen, welche die Grundkörperchen der Spongilla in einer Flüssigkeit annehmen, wie sie von Hogg und Anderen beobachtet wurden, brauchen keineswegs durch Endosmose und Exosmose erklärt zu werden.

Hr. Laurent hat in den Compt. Rend. (Jahrg. 1840, Th. II. p. 478, 694 und 1050) einige Beobachtungen über die Fortpflanzung der Spongilla mitgetheilt. Der genannte Gelehrte bezweifelt nicht die thierische Natur dieser Körper.

Auch in dem Thierreich von Cuvier (erweiterte Uebersetzung von Voigt Th. VI. p. 384—399) ist die Spongilla unter den Zoophyten aufgeführt; man findet an der bezeichneten Stelle 86 verschiedene Spongina-Arten aufgezeichnet.

Und wollte man nun dennoch, gegen die Ansicht so vieler grofsen Zoologen, die thierische Natur der Spongia bezweifeln, so müfste das äufsere Vorkommen, sowie einige Eigenschaften dieses Stoffes, darauf hinweisen, dafs er sich in jeder Beziehung den fibroïnartigen Thierkörpern anschliefst. Man hat wenigstens noch keine Pflanze gefunden, welche ganz aus Fibroïn besteht. Sein faseriges Vorkommen, der Geruch, den er bem Verbrennen verbreitet, die Art und Weise, wie er sich dabei aufbläht, die schwerverbrennliche Kohle, welche zurückbleibt, einige chemische Eigenschaften, sein durch die folgenden Analysen bewiesener Gehalt an Schwefel und Phosphor, — alle diese Charaktere hat der Badeschwamm mit dem thierischen Fibrin oder Fibroïn gemein.

Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung.

Der Schwamm mufs, ehe er der Analyse unterworfen werden kann, mit Sorgfalt von eingeschlossenen Steinchen und Sandkörnern gereinigt werden. Diefs gelang am besten auf folgende Weise: ich wählte feine, zarte und soviel als möglich weifse Schwämme und klopfte dieselben mit einem Hammer so lange, bis ich annehmen durfte, dafs alle eingeschlossenen Steinchen in ein feines Pulver verwandelt seyen. Alsdann wurden die Schwämme in äufserst kleine Stückchen geschnitten, in einem gläsernen Mörser zerstofsen und durch ein seidenes Sieb von allem anhängenden Sande befreit. Die so gereinigten Schwämme

wurden mit Aether, Alkohol und Wasser zweimal ausgekocht und bei 100° getrocknet.

I. 0,172 Gr. der so behandelten Schwämme bei 120° getrocknet, hinterliefsen 0,015 Gr. = 8,72 pCt. Asche.

0,278 Gr. aschehaltiger oder 0,254 Gr. aschefreier Substanz gaben 0,433 Gr. Kohlensäure und 0,145 Gr. Wasser, auf Procente berechnet:

Kohle 47,14
Wasserstoff . . . . 6,34.

Bei allen Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen wurde Kupfer- und Bleioxyd, so wie chlorsaures Kali im hinteren Theile der Verbrennungsröhre angewendet. Auch wurde bei allen die Kalilauge vor der Verbrennung mit Sauerstoffgas gesättigt, aufser bei Analyse II, woraus die hierdurch verursachte Verschiedenheit erklärbar wird.

Der grofse Aschegehalt der zur ersten Analyse verwendeten Substanz konnte einige Ungenauigkeit verursacht haben. Defshalb wurden die wie oben behandelten Schwämme mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure (1 Th. Säure auf 20 Th. Wasser) 12 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen, wodurch der Aschegehalt sich sehr verminderte.

Da Aether und Alkohol so viel wie nichts aus den Schwämmen auszogen, so unterliefs ich in der Folge die Behandlung mit diesen Flüssigkeiten. Die mit Salzsäure ausgezogenen Schwämme wurden nur noch mit destillirtem Wasser gewaschen, bis das abfliefsende Waschwasser durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyds nicht mehr sich trübte.

II. 0,568 Gr. Substanz, bei 120° getrocknet, hinterliefsen 0,021 Gr. = 3,7 pCt. Asche. 0,736 Gr. aschehaltiger oder 0,709 Gr. aschefreier Substanz gaben 1,231 Gr. Kohlensäure und 0,405 Gr. Wasser. Diefs entspricht in 100 Th.:

Kohle 48,01
Wasserstoff . . . . 6,35.

Bei den drei folgenden Analysen wurde stets dieselbe Substanz genommen, welche zu Analyse II gedient hatte.

III. 0,349 Gr. aschehaltiger oder 0,336 Gr. aschefreier Substanz gaben 0,570 Gr. Kohlensäure und 0,192 Gr. Wasser.
Diefs entspricht in 100 Th.:
Kohle 46,91
Wasserstoff . . . . 6,35.

IV. 0,331 Gr. aschehaltiger oder 0,319 Gr. aschefreier Substanz gaben 0,544 Gr. Kohlensäure und 0,187 Gr. Wasser.
Diefs entspricht in 100 Th.:
Kohle 47,20
Wasserstoff . . . . 6,51.

V. 0,348 Gr. aschehaltiger oder 0,335 Gr. aschefreier Substanz gaben 0,574 Gr. Kohlensäure und 0,191 Gr. Wasser.
Diefs entspricht in 100 Th.:
Kohle 47,28
Wasserstoff . . . . 6,33.

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach der in dem Laboratorium in Utrecht üblichen Weise angestellt.

I. Die analysirte Probe war von derselben Bereitung, welche die Substanz zu den Kohlenstoffbestimmungen II u. s. w. geliefert hatte, und bei 120° getrocknet worden.

0,610 Gr. aschehaltiger oder 0,5874 Gr. aschefreier Substanz gaben vor dem Versuche 115 C. C. Gas bei 12° C. und 0,765 m. Barometerstand und nach dem Versuch 192,5 C. C. Gas bei 12° C. und 0,767 m. Barometerstand, mithin 16,33 pCt. Stickstoff.

II. 0,153 Gr. Substanz von einer andern Bereitung hinterliefsen nach dem Verbrennen 2,6 pCt. Asche.

0,5635 Gr. aschehaltiger oder 0,549 Gr. aschefreier Substanz, ebenfalls bei 120° getrocknet, gaben vor dem Vers. 120,5 C. C. Gas bei 10° C. und 0,7538 m. Bar. und nach dem

Vers. 196 C.C. Gas bei 9,75° C. und 0,7415 m. Bar., mithin 16,065 pCt. Stickstoff.

Indem man aus diesen Versuchen (bei Kohlenstoff und Wasserstoff sind nur die Bestimmungen III, IV und V gerechnet) das arithmetische Mittel nimmt, ergeben sich für die Zusammensetzung des Badeschwammes folgende Zahlen:

Kohle	47,16
Wasserstoff	6,31
Stickstoff	16,15
Sauerstoff	30,38
	100,00.

Unter den Analysen, welche Prof. Mulder mit dem Fibroïn aus Seide angestellt hat, gaben zwei einen um 1 pCt. höheren Kohlenstoffgehalt, als die übrigen. Wenn man nun erwägt, dafs gerade bei diesen beiden Analysen chlorsaures Kali angewendet worden war, ohne dafs man vorher die Kalilauge im Liebig'schen Apparate mit Sauerstoff gesättigt hatte, so kann man die Verschiedenheit nur diesem Umstande beimessen, wie sich deutlich aus meiner Analyse II ersehen läfst. Als mittlerer Kohlenstoffgehalt des Fibroïns ergeben sich also aus den Analysen von Mulder 48,5 pCt.

Eine Analyse, welche ich auf die eben beschriebene Weise mit Fibroïn aus Seide angestellt habe, stimmt hiermit vollkommen überein.

0,402 Gr. aschehaltigen oder 0,401 Gr. aschefreien Fibroïns gaben 0,696 Gr. Kohlensäure und 0,224 Gr. Wasser, welches in 100 Th. entspricht:

Kohle	47,98
Wasserstoff	6,21.

Die Verschiedenheit der Resultate, welche sich bei der Analyse des Fibroïns und der Schwämme ergeben haben, würde gleichwohl zu grofs seyn, um daraus schliefsen zu dürfen, dafs beide Stoffe identisch seyen, wenn es sich nicht ergeben hätte,

dafs Jod, Schwefel und Phosphor, in den Schwämmen in ähnlicher Weise mit den übrigen Elementen verbunden sind, wie diefs mit den beiden letztgenannten Körpern in dem Fibrin der Fall ist. Das Eintreten aber einer kleinen Menge Jod, Schwefel und Phosphor in die Schwammsubstanz verursacht eine bemerkliche Veränderung in der procentischen Zusammensetzung derselben, so dafs sie sich in hohem Grade der des Fibroïns nähert.

Jod.

Bei der qualitativen Prüfung wurde der allgemein gebräuchliche Weg eingeschlagen. Eine Quantität Schwammsubstanz wurde mit kaustischem Kali bis zur Vertreibung aller Gase geschmolzen, die Kohle mit Wasser ausgekocht und die Flüssigkeit mit frisch bereitetem Kleister aus Kartoffelstärke gemischt. Durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure wurde das Jodkalium zersetzt und die Flüssigkeit dunkelblau gefärbt.

Bei der quantitativen Untersuchung wurden die Schwämme in kleine Stückchen geschnitten, so viel wie möglich von Sand gereinigt und einige Zeit mit Wasser ausgekocht, um etwa in den Schwämmen enthaltenes Jodkalium zu entfernen. Die so behandelte Substanz wurde alsdann mit kaustischem Kali versetzt und vorsichtig in einem Tiegel verbrannt. Der geglühte Rückstand wurde nunmehr mit Alkohol von 30° zuerst kalt, dann warm so lange ausgezogen, bis ein Tropfen des alkoholischen Auszugs beim Verdampfen nichts mehr zurückliefs. Die durch Verdampfen des Alkohols erhaltene feste Masse wurde alsdann in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt. Durch Zusatz einer vollkommen neutralen Lösung von salpetersaurem Palladiumoxydul entstand ein schwarzer Niederschlag von Jodpalladiumhydrat. Um die Fällung zu befördern, wurde die Flüssigkeit erwärmt, der abfiltrirte und gewaschene Niederschlag alsdann bei 100° getrocknet und gewogen.

I 0,055 Gr. Schwammsubstanz hinterliefsen beim Verbrennen auf einem Platinblech 0,003 Gr. = 5,5 pCt. Asche.

2,370 Gr. aschehaltiger oder 2,240 Gr. aschefreier Schwämme gaben 0,037 Jodpalladiumhydrat, worin 0,02478 Gr. Jod. Die Schwämme enthalten also 1,106 pCt. Jod.

II 1,941 Gr. aschefreier Substanz von einer anderen Bereitung, in ähnlicher Weise behandelt, gaben 0,0305 Gr. Jodpalladiumhydrat, worin 0,02043 Gr. Jod, entsprechend einem Jodgehalt der Schwämme von 1,053 pCt. Arithmetisches Mittel beider Bestimmungen: 1,0795 pCt. Jod.

Schwefel.

Zu dieser Bestimmung wurden die Schwämme, grade wie bei der vorhergehenden Untersuchung, in kleine Stücke geschnitten und von Sand gereinigt, alsdann, um alle schwefelsauren Salze zu entfernen, mit schwacher Chlorwasserstoffsäure (1 Th. Säure auf 20 Th. Wasser) 6—8mal digerirt und gekocht, bis salpetersaurer Baryt in der abgegossenen Flüssigkeit keinen Niederschlag mehr hervorbrachte. Die durch Waschen von Salzsäure befreiten Schwämme wurden nunmehr mit einem schwefelsäurefreien Gemenge von Salpeter und Kochsalz in einem Platintiegel, ein Stück nach dem andern oxydirt, der Tiegel sorgfältig mit destillirtem Wasser ausgespült und die mit Salpetersäure sauer gemachte und erwärmte Flüssigkeit mit Chlorbarium niedergeschlagen. Der gut ausgewaschene Niederschlag wurde bei 100° getrocknet und gewogen.

I 1,007 Gr. aschefreier Schwämme gaben 0,039 Gr. schwefelsauren Baryt (worin 0,0053 Gr. Schwefel), mithin 0,534 pCt. Schwefel.

II 0,955 Gr. aschefreier Schwämme gaben 0,032 schwefelsauren Baryt (worin 0,0044 Schwefel) mithin 0,462 pCt. Schwefel.

Arithmetisches Mittel beider Bestimmungen: 0,498 pCt. Schwefel.

Phosphor.

Die Schwämme wurden auf dieselbe Weise behandelt und oxydirt, der Tiegel mit Wasser ausgespült und die Flüssigkeit mit Salpetersäure sauer gemacht. Nach Zusatz einer in Salpetersäure aufgelösten, abgewogenen Menge von Eisen zu dieser Flüssigkeit, wurde sie mit Ammoniak vermischt, wodurch ein Gemenge von Eisenoxyd und phosphorsaurem Eisenoxyd niedergeschlagen ward, woraus sich die Phosphorsäure berechnen liefs.

I 1,281 Gr. aschefreier Schwämme und 0,303 Gr. Eisen gaben 0,499 Gr. Eisenoxyd und phosphorsaures Eisenoxyd. Nach Abzug von 0,437 Eisenoxyd bleiben 0,062 Phosphorsäure, worin 0,0272 Gr. Phosphor. Aus dieser Bestimmung ergeben sich 2,13 pCt. Phosphor.

II 1,504 Gr. aschefreier Schwämme und 0,3385 Gr. Eisen gaben 0,545 Eisenoxyd und phosphorsaures Eisenoxyd. Nach Abzug von 0,488 Gr. Eisenoxyd bleiben 0,0250 Gr. Phosphors., worin 0,0250 Phosphor. Hieraus ergeben sich 1,67 pCt. Phosphor.

Arithmetisches Mittel beider Bestimmungen: 1,9 pCt. Phosphor.

Aus allen diesen Analysen ergiebt sich für die Schwämme folgende Formel:

$$20(C_{30}\ H_{62}\ N_{12}\ O_{17}) + J_2\ S_3\ P_{10},$$

deren berechnete Zahlen sehr gut mit den gefundenen übereinstimmen:

	gefunden		Atome		berechnet.
Kohle . . .	47,1600	—	780	—	47,040
Wasserstoff .	6,3100	—	1240	—	6,100
Stickstoff . .	16,1500	—	240	—	16,760
Sauerstoff . .	26,9025	—	340	—	26,820
Jod	1,0795	—	2	—	1,244
Schwefel . .	0,4980	—	3	—	0,476
Phosphor . .	1,9000	—	10	—	1,560
	100,0000				100,000

20 Atome Fibroïn sind also in dem Badeschwamm mit 2 Atomen Jod, 3 Atomen Schwefel und 10 Atomen Phosphor verbunden.

Dafs Jod, Schwefel und Phosphor auf verschiedene Weise mit den Fibroïnatomen gruppirt sind, läfst sich wohl nicht bezweifeln, obwohl die Form dieser Gruppirung bis jetzt nicht näher zu bestimmen ist.

Die Formel: C_{39} H_{62} N_{12} O_{17}, welche hier zu Grunde gelegt worden, ist die des Fibroïns aus Seide, wie sie von Mulder gefunden wurde, mit dem Unterschiede nur, dafs hier statt 63 Atome Wasserstoff 62 berechnet worden sind. Folgende sind Mulders Resultate:

	berechnet	gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C_{39}	48,64	49,11	49,27	47,97	48,08
H_{62}	6,31	6,50	6,50	6,61	6,50
N_{12}	17,32	17,67	17,02		
O_{17}	27,73	27,72	27,21		
	100,00	100,00	100,00.		

Die beiden ersten Analysen wurden durch einen Sauerstoffstrom beendigt. Es war zu jener Zeit unbekannt, dafs Kalilauge mehr Sauerstoff als atmosphärische Luft auflöst; die beiden ersten Kohlenstoffbestimmungen sind demnach etwas zu hoch ausgefallen; bei den beiden letzten Analysen wurde kein Sauerstoffstrom in Anwendung gebracht; nach der Natur des analysirten Stoffes zu urtheilen, mufste also eine kleine Menge Kohlenstoff verloren werden.

Die Vergleichung der aufgeführten Analysen läfst keinen Zweifel über die Identität des Fibroïns der Seide und des Badeschwammes.

Die Formel C_{39} H_{62} N_{12} O_{17} steht in einer ziemlich nahen Beziehung zu der des Leimes:

$$3(C_{13}\ H_{20}\ N_4\ O_5) = C_{39}\ H_{60}\ N_{12}\ O_{15}$$

Fibroïn ist also nur durch ein Atom Wasser und ein Atom Sauerstoff von dem Leim verschieden. Ob eine solche Beziehung wirklich besteht, mögen spätere Untersuchungen entscheiden.

Verbindungen des Badeschwammes mit Chlor.

Der Badeschwamm löst sich, grade mit Fibroïn, in schwacher Kalilauge. Eine ungewogene Menge von Schwämmen wurde mit schwacher Kalilauge (1 Th. Kalihydrat auf 15–20 Th. Wass.) so lange digerirt, bis alle organische Materie aufgelöst war, wobei sich nur wenig Ammoniak zu entwickeln schien. Nachdem die ungelöst gebliebenen anorganischen Stoffe abfiltrirt waren, wurde die dunkelbraue Flüssigkeit mit Chlor behandelt. Es dauert ziemlich lange Zeit, bis ein Niederschlag entsteht, da das anwesende freie Kali erst gebunden werden mufs, wefshalb es zweckmäfsig ist, die Flüssigkeit vor der Behandlung mit Chlor durch Salzsäure beinah zu neutralisiren. Die Flüssigkeit durchlief bei der Behandlung mit Chlor eine Reihe von Farbenveränderungen; zuletzt wurde sie farblos und auf der Oberfläche sammelte sich ein zäher Schaum, nicht unähnlich demjenigen, welcher sich unter ähnlichen Umständen aus in Kali aufgelöstem Eiweifs bildet. Allmählich trübte sich die Flüssigkeit, indem sich eine schneeweifse käseartige Materie ausschied, welche abfiltrirt und bis zur Entfernung des Chlorkaliums gewaschen wurde. Ein Theil dieses Niederschlages wurde noch feucht bei 100° getrocknet, allein schon nach kurzer Zeit hatte sich die Materie vollständig zersetzt. Ein anderer Theil wurde bei 30 bis 40° so lange getrocknet, bis er sich nicht mehr feucht anfühlte; hierbei schrumpfte er bedeutend zusammen, wodurch das Wasser ausgepreſst wurde, so dafs man es mit Leichtigkeit abgiefsen konnte. Auf diese Weise getrocknet, kann die Chlorverbindung bis auf 110° erhitzt werden, ohne dafs sich alsdann ihre Farbe, welche bei 30°, wie die der meisten organischen Chlorverbindungen, goldgelb geworden

ist, weiter verändert. Die grofse Menge Wassers, welche dieser Stoff im nassen Zustande zurückhält, scheint die Ursache der oben beschriebenen Zersetzung gewesen zu seyn.

Um das Chlor zu bestimmen, wurde eine gewisse Menge der Verbindung mit salpetersaurem Silberoxyd übergossen und alsdann so lange mit Salpetersäure erwärmt, bis alle organische Materie zerstört war und kein Stickstoffoxyd mehr entwickelt wurde.

Aufser dem Chlor wurde auch Kohle, Wasserstoff und Stickstoff mehrfach ermittelt*), allein aus 5 verschiedenen Chlorbestimmungen ergaben sich 4 verschiedene Zahlen für den Chlorgehalt. Eben so wenig stimmten die Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen; zwischen den verschiedenen Chlor-, Kohle-, Wasserstoff- und Stickstoffprocenten liefs sich kein bestimmtes Verhältnifs auffinden, und welche Mühe man sich auch gab, eine Formel zu berechnen, das Resultat war unbefriedigend. Es ist keinem Zweifel unterworfen, dafs die Schwammsubstanz durch Kalilauge, je nach dem Concentrationsgrad und der Temperatur derselben, in verschiedene, in wechselnden Mengen auftretende Materien zersetzt wird. Aus einigen weiter unten folgenden Reactionen wird sich diefs noch deutlicher ergeben, und defshalb war es ganz unmöglich, auf diese Weise eine constante Chlorverbindung zu erhalten.

Eigenschaften des Badeschwammes.

Die Schwammsubstanz wird, wie bemerkt, beim Auflösen in Kalilauge mehr oder weniger zersetzt. So entsteht bisweilen durch Neutralisation der alkalischen Auflösung mittelst einer Säure ein Niederschlag. Die von diesem Nierderschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird durch essigsaures Kupferoxyd gefällt

*) Das Original enthält die Details dieser Analysen, welche füglich übergangen werden durften. D. R.

Filtrirt man diese Fällung ab, entfernt das überschüssige Kupfer mit Schwefelwassertoff und sättigt die freie Essigsäure mit Kali, so läfst sich die Flüssigkeit nunmehr durch neutrales essigsaures Bleioxyd präcipitiren. Aus der von neuem filtrirten Flüssigkeit kann durch Ammoniak noch ein Bleisalz gefällt werden. Die Beschaffenheit dieser Stoffe war indessen nicht einladend zur Analyse. Es bleibt immer noch die Frage, ob diese Zersetzungsproducte des Fibroïns durch Kali auch rein sind, oder ob sie aus Gemengen verschiedener Substanzen bestehen.

Die Schwammsubstanz löst sich gerade so wie Fibroïn aus Seide in Schwefelsäure von gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit mit brauner Farbe auf. Beim Erwärmen färbt sich die Säure noch dunkler. Wasser und Kalilösung schlagen die Schwammsubstanz nicht nieder aus der Auflösung in Schwefelsäure, wohl aber Gallusinfusion: Eigenschaften, welche auch dem Fibroïn angehören.

Durch Ammoniak werden beide nicht verändert.

Salpetersäure löst beide Materien auf.

Essigsäure verändert sie nicht.

In Chlorwasserstoffsäure lösen sich beide nach einiger Zeit auf, schneller beim Erwärmen.

Die Schwammsubstanz und der Hauptstoff der Seide sind also offenbar ein und derselbe Körper; in ersterer aber ist Jod, Schwefel und Phosphor enthalten, welche man im Fibroïn nicht findet.

Einiges über Pectinsäure;

von *P. F. H. Fromberg.*

(Scheikundige onderzoekingen gedaan in het Laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool. II. Deel. I. Stuk 1843 p. 31.)

Die Ungewifsheit, welche hinsichtlich der Zusammensetzung dieser in dem Pflanzenreich so sehr verbreiteten Materie ob-

waltet, veranlafste Prof. Mulder mich zu einer, wenigsten theilweisen, Wiederholung der von Anderen ausgeführten Untersuchungen aufzufordern.

Ich wählte zur Darstellung der Pectinsänre die gewöhnlichen weifsen Rüben, weil sie sich aus denselben am leichtesten rein erhalten läfst.

Zu dem Ende wurden dieselben geschält, gewaschen, zerrieben und so lange mit kaltem Wasser behandelt, bis es klar ablief und das Zurückbleibende Geruch und Geschmak verloren hatte. Dieser Rückstand wurde nun mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron in vielem Wasser gekocht, bis eine schwache alkalische Reaction andeutete, dafs alle Pectinsäure aufgenommen war. Aus dieser Auflösung schied sich die Pectinsäure durch Zusatz von reiner Chlorwasserstoffsäure in Form eines sehr voluminösen, gallertartigen Niederschlages aus, der verschiedene Male mit destillirtem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet wurde.

0,435 Gr. bei 140° getrockneter Pectinsäure hinterliefsen nach dem Verbrennen 0,030 = 7 pCt. Asche.

I 0,365 Gr. Pectinsäure, worin 0,340 Gr. organ. Materie gaben 0,548 Gr. Kohlensäure und 0,162 Gr. Wasser.

II 0,338 Gr. Pectinsäure, worin 0,315 Gr. organ. Materie gaben 0,508 Gr. Kohlensäure und 0,144 Gr. Wasser.

Hieraus ergeben sich folgende Procente:

	I	II
Kohle	44,56	44,59
Wasserstoff.	5,28	5,07
Sauerstoff	50,16	50,34
	100,00	100,00.

Die in der verbrannten Pectinsäure aufgefundene Asche schien grofsentheils aus kaustischem Kalke zu bestehen, da sie mit Schwefelsäure ohne Aufbraufsen schwefelsauren Kalk erzeugte. Aus der durch den Versuch gefundenen Menge Schwefelsäure,

welche die Asche aufnahm, ergiebt sich, dafs zur Sättigung der bei Analyse I und II in der Substanz enthaltenen Kalkmengen 0,012 Gr. und 0,011 Gr. Schwefelsäure erforderlich gewesen seyn würden; diesen Quantitäten entsprechen 0,0085 Gr. und 0,0078 Gr. Aetzkalk oder 0,0066 Gr. und 0,0061 Gr. Kohlensäure, welche durch den Kalk in der Verbrennungsröhre zurückgehalten wurden. Hierdurch wird der Kohlenstoffgehalt vergröfsert, indem die bei beiden Verbrennungen gebildete Kohlensäure in der That 0,555 Gr. und 0,514 Gr. beträgt, und man erhält folgende procentische Zusammensetzung:

	I	II
Kohle	45,14	45,12
Wasserstoff.	5,28	5,07
Sauerstoff	49,58	49,81.

Mit einer andern Menge Pectinsäure (auf dieselbe Weise aus Rüben dargestellt, wurde durch doppelte Zersetzung mit neutralem, essigsaurem Bleioxyd ein Bleisalz dargestellt:

0,255 Gr. bei 140° getrockneten Bleisalzes hinterliefsen nach der Verbrennung einen Rückstand von 0,125 Gr., wovon 0,093 Gr. Bleioxyd und 0,032 Gr. Blei = 0,127 Bleioxyd.

I 0,731 Gr. Bleisalz, worin 0,367 Gr. organ. Mat. gaben 0,605 Gr. Kohlensäure und 0,174 Gr. Wasser.

II 0,692 Gr. Bleisalz, worin 0,367 Gr. organ. Mat. gaben 0,577 Gr. Kohlensäure und 0,171 Gr. Wasser.

Hieraus ergiebt sich folgende procent. Zusammensetzung:

		I	II
Pectinsäure 50,19	Kohle . .	45,46	45,98
Bleioxyd . 49,81	Wasserstoff	5,26	5,46
	Sauerstoff .	49,28	48,56
		100,00	100,00.

Der Rechnung nach sind enthalten:

In 50,19 Pectinsäure 25,19 Sauerstoff } = 7
In 49,81 Bleioxyd 3,57 — } = 1

Diefs anormale Verhalten beweist die veränderliche Sättigungscapacität der Pectinsäure, welche schon früher bemerkt wurde.

Eine andere Quantität Pectinsäure, wurde durch doppelte Zersetzung mit Kupferoxyd verbunden. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

0,331 Gr. pectinsaures Kupferoxyd bei 140° getrocknet, liefsen nach der Verbrennung 0,053 = 16 pCt. Kupferoxyd zurück.

I 0,670 Gr. Kupferoxyd, worin 0,563 orig. Mat. gaben 0,921 Gr. Kohlensäure und 0,244 Gr. Wasser.

II 0,526 Gr. Kupfersalz, worin 0,440 Gr. org. Mat. lieferten 0,719 Gr. Kohlensäure und 0,193 Gr. Wasser.

Hieraus ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung:

		I	II
	Kohle . .	45,23	45,18
Pectinsäure 83,99	Wasserstoff	4,81	4,87
Kupferoxyd 16,01	Sauerstoff .	49,96	49,95
		100,00	100,00.

Der Rechnung nach sind enthalten:

In 83,99 Pectinsäure 41,58 Sauerstoff } = 13/1
In 16,01 Kupferoxyd 3,23 — }

Ein neuer Beweifs der veränderlichen Sättigungscapacität dieser Säure, welche durch andauernde Einwirkung des Wassers und der Alkalien zu wachsen scheint.

Aus allen Versuchen ergeben sich für die Zusammensetzung der Pectinsäure folgende Zahlen:

	berechnet
C_{12}	45,48
H_{16}	4,95
O_{10}	49,57.

Diese Versuche zeigen, dafs die von Frémy*) und von

*) Diese Ann. Bd. XXXV. S. 348.

Regnault gefundenen Kohlenstoffmengen zu gering sind, und dafs die aus ihren Analysen abgeleitete Formel C_{24} H_{34} O_{22} als unrichtig zu betrachten ist.

Was Frémy hinsichtlich der Veränderungen gesagt hat, welche die Pectinsäure durch Kochen mit Wasser und durch die Einwirkung der Säuren und Alkalien erleidet, bestätigte sich im Allgemeinen bei meinen Versuchen. Nach längerem Kochen mit einer schwach alkalischen Flüssigkeit ereignete es sich mehr als einmal, dafs durch Säurezusatz keine Fällung entstand, es hatte sich Metapectinsäure gebildet, welche in Säuren auflöslich ist.

Diese Veränderlichkeit einer Materie, welche wahrscheinlich eine eben so wichtige Rolle in dem Haushalte der Pflanzen spielt, wie das Amylon, war indessen a priori zu erwarten. Das Wesen der in der organischen Welt auftretenden Verbindungen erfordert als Hauptbedingung eine solche Gruppirung der Molecule, dafs eine leichte Umsetzung derselben oder die Abscheidung gewisser Bestandtheile möglich ist.

Ueber diejenige Modification der Pectinsäure, welche Frémy Metapectinsäure genannt hat, so wie über die weiteren Veränderungen, welche die Pectinsäure unter verschiedenen Umständen erleidet, sind Untersuchungen im Gange, welche ich später mittheilen werde.

Untersuchungen über das Oel der Gaultheria procumbens;

von *A. Cahours*.

Das der Untersuchung unterworfene Oel kommt in neuerer Zeit im Parfümeriehandel unter dem Namen *Wintergrün-Oel* vor; es stammt von einer Pflanze aus der Familie der Ericeen, der *Glautheria procumbens* oder dem canadischen Thee.

Das Oel ist schwerer als Wasser, kaum darin löslich und besteht fast ganz aus einer Verbindung, die genau bei 224° siedet, ohne eine Zersetzung zu erleiden.

Drei Analysen dieses Products gaben mir folgende Resultate:

I 0,575 Oel gaben 0,283 Wasser und 1,332 Kohlensäure.
II 0,590 gaben 0,291 Wasser und 1,365 Kohlensäure.
III 0,641 » 0,311 » » 1,484 »

Diefs entspricht in 100 Th.:

	I	II	III
Kohlenstoff	63,17	63,08	63,13
Wasserstoff	5,46	5,47	5,38
Sauerstoff	31,37	31,45	31,49.

Hiermit stimmt am besten folgende Formel überein:

	berechn.		gef.
16 At. Kohlenstoff . . .	1200,00	—	63,15
16 » Wasserstoff. . . .	100,00	—	5,26
6 » Sauerstoff . . .	600,00	—	31,59
	1900,00	—	100,00.

Sie läfst sich zerlegen in *salicylsaures Methyloxyd*, nämlich:

$C_{16}\ H_{16}\ O_6 = C_{14}\ H_{10}\ O_5 + C_2\ H_6\ O.$

Um die Richtigkeit meiner Hypothese zu bestätigen, mufsten beide Körper mit einander verglichen werden; ich stellte defshalb salicylsaures Methyloxyd dar und überzeugte mich von der vollkommenen Identität desselben mit dem natürlichen Oel der Gaultheria. Behandelt man andrerseits dieses Oel mit einer Kalilösung von 45°, zu welcher man noch Stücke von Kalihydrat hinzufügt, und unterwirft die Mischung in mäfsiger Wärme der Destillation, so erhält man in der Vorlage eine Flüssigkeit, die nach mehrmaliger Behandlung mit Kalk flüchtiger ist als Wasser und mit blafsblauer Flamme verbrennt. Der in Wasser gelöste Retorteninhalt läfst auf Zusatz einer Mineralsäure einen reichlichen Niederschlag von Salicylsäure fallen.

Behandelt man das natürliche Oel der Gaultheria oder salicylsaures Methyloxyd mit rauchender Salpetersäure, so erhöht sich die Temperatur beträchtlich; es entwickeln sich kaum salpetrige Dämpfe, und die Flüssigkeit erstarrt bald zu einer Krystallmasse. Letztere stellt, nach dem Waschen mit Wasser und mehrfachen Krystallisationen aus Alkohol, gelblich weifse, äufserst feine Nadeln dar.

Bei der Analyse dieser Verbindung ergaben sich folgende Resultate:

0,836 gaben 0,264 Wasser und 1,486 Kohlensäure.

0,502 gaben 24 C. C. Stickgas bei 11° u. 0,m. 763 Dr.

Hieraus ergiebt sich nachstehende Zusammensetzung:

		berechnet	gefunden
16 At. Kohlenstoff . .	1200,0	48,69	48,42
14 » Wasserstoff . .	87,5	5,54	5,51
2 » Stickstoff . . .	177,0	7,18	7,27
10 » Sauerstoff . . .	1000,0	40,59	»
	2464,5	100,00.	

Diese Formel läfst sich zerlegen in $C_{14}\left\{\begin{matrix} H_8 \\ N_2\,O_4 \end{matrix}\right\} O_5 + C_2\,H_6O$

wonach sich die Verbindung als *anil-* oder *indigsaures Methyloxyd* betrachten liefse. Chlor und Brom scheinen dagegen auf den basischen Bestandtheil des Oels einzuwirken; die Bromverbindung gab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_{16}\,H_{12}\,Br_4\,O_6$ entsprechen, die man $C_{14}\,H_{10}\,O_5, C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ Br_4 \end{matrix}\right\} O$ gruppiren könnte.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich 1), dafs Analyse und Synthese übereinstimmend, die Identität des Oels der *Gaultheria procumbens* mit dem salicylsauren Methyloxyd nachweisen; 2) dafs man aus diesem Oele eine Säure darstellen kann, die identisch ist mit der von Piria*) aus dem Salicylwasser-

*) Diese Ann. Bd. XXX. S. 165.

stoff und von Delalande*) aus dem Coumarin erhaltenen Salicylsäure; 3) dafs es endlich durch rauchende Salpetersäure in Indigsäure übergeführt wird.

Ohne mir für den Augenblick Rechenschaft geben zu wollen, wie das Methyloxyd in diesem Oele entsteht, mache ich nur auf einen merkwürdigen Umstand aufmerksam, dafs man nämlich hier den Holzgeist, der bisher nur unter den Producten der trocknen Destillation beobachtet wurde, in einer unter dem Einflufs der Vegetation entstandenen Materie findet**).

Das Oel der Gaultheria procumbens verhält sich wie eine Säure, obschon es die Zusammensetzung eines neutralen Aethers besitzt. Mit ätzendem Kali oder Natron behandelt, bildet es in Wasser und Alkohol lösliche, krystallisirbare Verbindungen; auf Zusatz einer Säure scheidet sich das Oel unverändert ab; erst den folgenden Tag verwandelt sich das Ganze in Salicylsäure, die man durch Behandeln der in Wasser gelösten Masse mit verdünnter Salzsäure rein darstellen kann. Ich habe mich übrigens überzeugt, dafs das Oel, das man durch Destillation von Salicylsäure mit einem Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Holzgeist erhält, dieselben Eigenschaften auch besitzt und dafs sie sich in einer analogen Verbindung, dem anisinsauren Methyloxyd wiederfinden, das ebenfalls eine Säure mit 5 At. Sauerstoff enthält.

Destillirt man die aus dem Oele entstehende chlorhaltige Verbindung mit Cyanquecksilber, so erhält man Quecksilberchlorid und eine weifse, sublimirte Verbindung, die wahrscheinlich Cyan an der Stelle des Chlors enthält.

Jod löst sich in dem Oel auf, ohne eine Veränderung desselben hervorzubringen.

(Comp. Rend. T. VI. p. 853.)

---

*) Diese Ann. Bd. XLV. S. 332.

**) Ueber das Vorkommen einer Aethyloxyd-Verbindung in dem peruvianischen Balsam, siehe Plantamour d. A. T. XXX. D. R.

In einer späteren Notiz (Rev. Quesneville Juillet 1843) theilt Cahours noch folgende Resultate mit:

Mischt man in einer verschlossenen Flasche 1 Vol. salicylsaures Methyloxyd (Oel der Gaultheria) mit 5 bis 6 Vol. Ammoniakflüssigkeit, so beobachtet man, dafs das Oel allmählich verschwindet. Nach Verlauf von wenigen Tagen erfolgt eine vollkommene Auflösung. Beim Abdampfen derselben erhält man Krystallnadeln, welche unter 100° schmelzen und destillirbar sind. In kaltem Wasser sind sie kaum löslich, in siedendem lösen sie sich leicht mit stark saurer Reaction. Ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{14}\ H_{14}\ N_2\ O_4.$$

Dieser Körper, identisch hinsichtlich seiner Zusammensetzung mit der *Anthranilsäure*, welche Fritzsche*) durch die Einwirkung von Kali auf Indigo erhielt, ist nichts Anderes, als *Salicylamid;* in der That regenerirt durch die Einwirkung starker Basen und Säuren, Salicylsäure und Ammoniak.

Die Reaction veranschaulicht sich durch folgende Gleichung:

$$\underbrace{C_{14}\ H_{10}\ O_3, C_2\ H_6\ O}_{\text{Salicyls. Methyloxyd.}} + \underbrace{N_2\ H_6}_{\text{Ammoniak.}} = \underbrace{C_2\ H_6\ O, H_2O}_{\text{Holzgeist.}} + \underbrace{C_{14}\ H_{10}\ O_4, N_2\ H_4}_{\text{Salicylamid.}}$$

Die Bildung eines sauren Amids durch die Einwirkung des Ammoniaks auf den Aether einer einbasischen Säure mit 5 At. Sauerstoff ist eine ganz neue Thatsache. Zu bemerken ist aufserdem, dafs die bis jetzt bekannten Amide mit sauren Eigenschaften (Balards *Oxaminsäure* und Marignacs *Naphtalamid*) sich unter ganz anderen Umständen bilden; *sie wurden erhalten durch die Einwirkung der Wärme auf saure Ammoniaksalze zweibasischer Säuren.*

---

*) Diese Ann. Bd. XXXIX. S. 76.

Die Einwirkung wasserfreien Baryts oder Kalks auf salicylsaures Methyloxyd ist in hohem Grade interessant. Läfst man es tropfenweise auf einen Ueberschufs von wasserfreiem Baryt fallen, so geht ein Oel über, identisch mit dem *Anisol* (Laurents *Dracol*), welches durch die Destillation der Anissäure (Draconsäure) mit Kalk oder Baryt erhalten wurde.

$$\underbrace{C_{14}H_{10}O_5, C_2H_6O}_{\text{Salicyls. Methyloxyd.}} + 2(BaO) = \underbrace{C_{14}H_{16}O_2}_{\text{Anisol.}} + 2(CO_2, BaO)$$

Wir haben also in der Anissäure und dem salicylsauren Methyloxyd zwei isomere Körper von demselben chemischen Aequivalente, deren Reactionen unter dem Einflufs der Alkalihydrate so verschieden sind, während sie bei der Einwirkung derselben Basen im wasserfreien Zustande ein und dasselbe Zersetzungsproduct liefern. Es würde von Interesse seyn, auch die Producte zu studiren, welche die Mandelsäure (*acide formobenzoilique*), die den vorher genannten Körpern ebenfalls isomer ist, unter denselben Umständen liefert.

Bei dieser Gelegenheit machte Cahours noch eine andere interessante Beobachtung. Die Formel $C_{14}H_{16}O_2$ führte ihn auf die Idee, das Anisol könne vielleicht der Alkohol der Benzoylreihe seyn. Er destillirte es defshalb mehrmals mit wasserfreier Phosphorsäure; bei dieser Destillation bildete sich aber kein Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{12}$, sondern das Anisol ging unverändert über. Dieses Resultat ist von einiger Wichtigkeit in den Verhandlungen über die Constitution der Alkohole.

Ueber das flüchtige Oel von Gaultheria procumbens;

von *William Procter*).*

(Journ. de pharm. et de chim. Avril 1843 p. 275.)

Dieses Oel, welches in Amerika vielfältig zur Aromatisirung der Syrupe verwendet wird, kommt von Neu-Jersey, wo der Strauch, der es liefert, in grofser Menge wächst. Das im Handel vorkommende Oel besitzt eine mehr oder weniger rothe Farbe; unmittelbar nach der Destillation ist es entweder farblos oder nur sehr wenig gefärbt. Das mehrmals destillirte Oel hat eine Dichtigkeit von 1,173; sein Siedepunkt liegt bei 211°. Es ist sehr wenig in Wasser löslich, aber doch genug, um ihm seinen brennenden, aromatischen Geschmack und seinen Geruch mitzutheilen. Mit Alkohol und Aether mischt es sich in allen Verhältnissen.

---

*) Diese Arbeit erschien fast gleichzeitig mit der ersten Abtheilung von Cahours Versuchen.

Der ähnliche Geruch und die gleiche Dichtigkeit, welche das Oel der Gaultheria procumbens und der Spiraea ulmaria besitzen, veranlafsten den Verfasser, eine vergleichende Untersuchung der beiden Oele anzustellen. Die mannichfaltigen Versuche, welche er mittheilt, sind alle qualitativer Art; sie tragen den Stempel der Wahrheit und Genauigkeit, allein sie reichen nicht hin, um eine Frage zu entscheiden, welche durch einige gute Verbrennungen hätte gelöst werden können. Die Versuche von Procter liefern kein klares Bild von der chemischen Constitution des Oels der Gaultheria procumbens, allein sie können als eine Bestätigung der Untersuchung von Cahours betrachtet werden. Durch sie gewinnen die Beobachtungen von Procter erst wissenschaftlichen Werth, indem sich aus ihr ein befriedigendes Verständniss derselben erschliefst. Wir geben hier die Procter'schen Versuche der Hauptsache nach, ohne Commentar, den sich der Leser selbst machen kann. D. R.

Die wässerige Auflösung wird durch Eisenoxydsalze purpurroth gefärbt. Tropfenweise in eine Kali- oder Natronlösung gegossen, erstarrt das Oel unter Wärmeentwicklung zu einer weifsen Masse, welche sich aus der Flüssigkeit absetzt.

Das Oel der Gaultheria zersetzt die kohlensauren Alkalien, allein die Entwicklung der Kohlensäure wird nur beim Erhitzen bemerklich. Chlor und Brom zersetzen das Oel; unter Freiwerden von Wärme entwickelt sich Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Jod löst sich mit rother Farbe darin auf, aber ohne eine Zersetzung zu bewirken, denn beim Erhitzen entweicht es, ohne Beimischung von Jodwasserstoffsäure. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Oel schwach, beim Erhitzen wird sein Geruch zerstört.

Destillirt man das Oel mit Kali, so besitzt das Destillat weder den Geruch noch den Geschmack desselben. Der saure Körper, welcher sich hierbei bildet, bleibt mit dem Kali vereinigt.

Einwirkung des Ammoniaks auf das Oel der Gaultheria.

Wird das Oel mit Ammoniak geschüttelt, so verschwindet es allmählich; die braun gewordene Auflösung giebt bei freiwilliger Verdunstung in dem Mafse, als das Ammoniak entweicht, Krystalle. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man reine vierseitige Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung.

Dieser Körper ist leicht löslich in Wasser, besonders in heifsem. Aus siedend gesättigter Lösung schiefst er in Büscheln an. Er löst sich in Alkohol und Aether, aber besonders gut in ammoniakhaltigem Wasser. Durch Sättigung desselben mit einer Säure schlägt er sich nieder. Er ist ebenso löslich in Kali, ohne Ammoniakentwicklung, selbst beim Erhitzen.

Kalte Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure haben keine Wirkung auf die Verbindung; in der Wärme löst

sie sich ohne Zersetzung in Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, denn beim Verdünnen der sauren Auflösungen fällt sie unverändert wieder nieder, durch Salpetersäure aber wird sie beim Erwärmen unter Entwicklung von rothen Dämpfen zersetzt. Sie schmilzt in verschlossenen Gefäfsen bei 118° und sublimirt bei einer um wenige Grade höheren Temperatur ohne Rückstand. Dieses Sublimat stellt irisirende Krystallschuppen dar; sie sind vollkommen weifs, durchsichtig und besitzen dieselben Eigenschaften, wie die Verbindung vor der Sublimation.

Die Ammoniakverbindung des Gaultheriaöls entwickelt selbst bei raschem Schmelzen kein Ammoniak; sie besitzt weder Geruch noch Geschmack, nur aus Alkohol krystallisirt, riecht sie etwas aromatisch.

Sie konnte im feuchten Zustand ohne Zersetzung Wochen lang aufbewahrt werden. Weder Säuren, noch Alkalien, noch irgend ein anderes Agens vermag das Ammoniak aus dieser Verbindung auszuscheiden. (?)

Einwirkung des Kalis auf das Oel der Gaultheria.

Mit einer concentrirten Kalilösung versetzt, erfolgt eine augenblickliche Vereinigung und es bildet sich ein krystallinischer Körper, welcher durch Pressen zwischen Fliefspapier von dem Ueberschusse des Alkalis befreit werden kann. In geringer Menge siedenden Alkohols gelöst, schiefst er beim Erkalten in sechsseitigen Tafeln an. Diese Krystalle sind durchsichtig, beinah farblos und sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Das trockne Salz verändert sich nicht an der Luft, feucht wird es braun; endlich schwarz. Säuren setzen das Oel in Freiheit; eine Auflösung des Kalisalzes bewirkt in Baryt-, Blei- und Zinksalzen weifse Niederschläge; Quecksilbersalze werden gelb, salpetersaures Silberoxyd grau und schwefelsaures Eisenoxydul bläulich grau gefällt.

Wendet man einen Ueberschufs von Gaultheriaöl an, um

die fragliche Verbindung zu erhalten, so scheidet sich aus der alkoholischen Lösung das Salz in nadelförmigen Krystallen. Mit Wasser in Berührung lösen sie sich auf und ein Theil des Oeles scheidet sich ab.

Die Natronverbindung des Oeles besitzt dieselben Charaktere wie das Kalisalz. Sie krystallisirt in vollkommen weifsen kleinen Prismen, die in Wasser und Alkohol viel löslicher sind als die Kaliverbindung.

Die beiden genannten Salze werden von Chlorbarium in weifsen Flocken gefällt. Denselben Niederschlag erhält man beim Vermischen des Chlorbariums mit dem Oele selbst. Durch Zusatz einer Säure zu dem Wasser, welches das Salz suspendirt hält, wird es zersetzt und das Oel scheidet sich aus.

Zersetzung der alkalischen Salze des Gaultheriaöles durch die Wärme.

Setzt man in der Kälte zu einer Lösung des Oeles in Kali einige Tropfen schwefelsauren Eisenoxyduls, so entsteht ein blaugrauer Niederschlag. Hat man dagegen die alkalische Flüssigkeit einige Zeit im Sieden erhalten, so bildet sich unter denselben Umständen kein Niederschlag, die Flüssigkeit bleibt durchsichtig, nimmt aber eine intensive rothe Farbe an. Das Barytsalz giebt nach dem Erhitzen dieselben Resultate. Setzt man eine Säure zu der gekochten Lösung, so scheidet sich nunmehr statt des Oeles eine weifse krystallinische Materie aus. Diese Krystalle verflüchtigen sich in geschlossenen Gefäfsen ohne Rückstand und sublimiren in vierseitigen Prismen, mit schief abgeschnittenen Endflächen; eine Lösung derselben in heifsem Wasser bringt in einer Eisenvitriollösung einen Purpurniederschlag hervor, charakteristisches Kennzeichen für die Säure, welche sich durch Einwirkung des schmelzenden Kalis auf das Oel der Gaultheria bildet, und alle Eigenschaften der *Salicylsäure* besitzt.

Oel der Gaultheria und Bleioxyd.

Die Verbindung entsteht durch Schütteln des Oels mit in Wasser suspendirtem Bleioxyd und wird durch Waschen mit Alkohol von dem anhängenden Oele befreit. Sie ist auch durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes mit essigsaurem Bleioxyd zu erhalten. Sie stellt ein weifses Pulver dar; wird das in Wasser suspendirte Salz mit Säure versetzt, so erscheinen Tröpfchen ausgeschiedenen Oeles.

Oel der Gaultheria und Kupferoxyd.

Durch Schütteln des Oeles mit Kupferoxydhydrat verschwindet der Geruch desselben und die blaue Farbe des Hydrates wandelt sich in eine grüne um. Um alles Oxyd zu sättigen, mufs das Oel im Ueberschusse angewendet werden. Man wäscht das Salz mit Alkohol; es besitzt eine grüne Farbe. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ebenso in Berührung mit Wasser. Durch Zusatz von Säure wird das Oel abgeschieden und steigt auf die Oberfläche.

Oel der Gaultheria und Sauerstoff.

Unter dem Einflufs der Wärme mit Kalihydrat behandelt, zeigt das Oel dieselben Reactionen wie die salicylige Säure. Es entwickelt sich Wasserstoffgas und die ganze Masse erstarrt krystallinisch, ohne dafs ein Tropfen Oel in Freiheit gesetzt wird. Löst man die Krystalle und setzt einen Ueberschufs von schwacher Salzsäure zu, so bildet sich ein weifser Niederschlag, welcher aus Krystallbüscheln besteht, und das Ansehen der Benzoësäure besitzt. Man wascht ihn mit kaltem Wasser und löst ihn alsdann in siedendem auf. Beim Erkalten bilden sich schöne, seidige Krystalle, welche vierseitige Prismen mit schief zugeschärften Endflächen sind.

Dieser Körper besitzt die Eigenschaften einer Säure, er löst sich mit Leichtigkeit in Wasser, welchem er eine saure

Reaction ertheilt. Beim Erwärmen löst er sich noch leichter ebenso in Alkohol und Aether. Er schmilzt bei 121°. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur verdampft er ohne irgend eine Veränderung zu erleiden und condensirt sich in Prismen von starkem Glanze, welche regelmäfsiger sind, als die auf nassem Wege erhaltenen. Der Geschmack dieser Säure ist süfs, ähnlich dem essigsauren Bleioxyd, beim Hinunterschlucken bewirkt sie einen Reiz im Halse. Die Dämpfe reizen zum Husten. Die Säure zersetzt unter Aufbraufsen die kohlensauren Alkalien; Lösungen von Eisensalzen färbt sie schön purpurroth. Salpetersäure von 1,40 Dichtigkeit ist in der Kälte ohne Einwirkung. Beim Erhitzen des Gemenges aber entwickeln sich rothe Dämpfe und ein gelber Körper wird gebildet. Rauchende Salpetersäure zersetzt sie bei gewöhnlicher Temperatur. Wird die Säure mit Kali gesättigt, so erhält man ein in Federn krystallisirendes Salz, welches in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Die Auflösungen desselben werden von Blei- und Zinnsalzen, nicht aber von Zink-, Kupfer-, Eisen- und Barytsalzen niederschlagen. Mit Natron entsteht eine, dem Kalisalz ähnliche Verbindung. Das Ammoniaksalz krystallisirt in Nadeln; auf 126,5° C. erhitzt, schmilzt es und sublimirt in glänzenden irisirenden Schuppen. Erhitzt man zu stark, so zersetzt sich ein Theil und läfst einen Rückstand von kohlensaurem Ammoniak; es ist löslich in Wasser, die Auflösung entwickelt bei der Einwirkung von Kali Ammoniak.

Fügt man schwefelsaures Eisenoxydul zur Lösung eines der genannten Salze, so nehmen sie eine tiefrothe Farbe an, ersetzt man das Oxydulsalz durch ein Oxydsalz, so entsteht eine purpurrothe Färbung.

Setzt man zu einer siedenden Auflösung dieser Säure kohlensaures Bleioxyd im Ueberschusse, so entwickelt sich Kohlensäure und nach dem Abkühlen der filtrirten Flüssigkeit setzen

sich schöne vierseitige Krystalle ab; diese sind das Bleisalz der Säure.

Oel der Gaultheria und Chlor.

Chlor wird von dem Oele mit grofser Begierde absorbirt. Es entwickelt sich Salzsäure und das Oel färbt sich unter lebhaftem Erhitzen gelb. Man läfst die Einwirkung des Chlors so lange andauern, bis nach Beendigung der Salzsäureentwicklung die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Man löst dieselbe in siedendem absoluten Alkohol, bei dessen Erkalten sich die Chlorverbindung in durchsichtigen, ins Gelbliche spielenden rhomboidalen Blättchen absetzt. Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und den Auflösungen der fixen Alkalien. Läfst man Krystalle dieser Verbindung in eine concentrirte Kalilösung fällen, so werden sie roth und lösen sich unter Mitwirkung der Wärme mit röthlicher Farbe darin auf. Beim Abdampfen erhält man ein rothgefärbtes Salz. Durch eine Säure wird die Chlorverbindung unverändert aus dieser Auflösung in Kali wieder abgeschieden. Bei 140° schmilzt die Verbindung zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallisirt. In verschlossenen Gefäfsen sublimirt sie bei einer etwas höheren Temperatur, als ihr Siedepunkt, in rhomboidalen Krystallen. Ihre Dämpfe verbrennen mit grünlicher Flamme. Schwefelsäure löst sie auf, durch Wasser wird sie aus dieser Lösung gefällt. Sie hat einen brennenden Geschmack und eigenthümlichen Geruch.

Die Löslichkeit dieser Chlorverbindung in Kali ohne eine Zersetzung zu erleiden, so wie ihre übrigen Charaktere machen es wahrscheinlich, dafs sie mit der *Chlorsalicylsäure* identisch ist.

Oel der Gaultheria und Brom.

Bei der Einwirkung des Broms auf das Oel erhöht sich die Temperatur, es entwickelt sich Bromwasserstoffsäure und das

Gemenge erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Man erwärmt gelinde um die Bromwasserstoffsäure und den Ueberschufs des Broms zu verjagen und erhält beim Erkalten die Bromverbindung vollkommen rein. Eine alkalische Lösung läfst sie beim Abkühlen in nadelförmigen Büscheln fallen. Die Verbindung schmilzt bei 60° C.; bei 65° fängt sie an sich zu verflüchtigen, aber sie krystallisirt erst wieder einige Zeit nach dem Erkalten. Geruch und Geschmack dieser Materie ist durchaus verschieden von dem der Chlorverbindung. Die Auflösung in Kali ist gelb; Säuren schlagen daraus ein weifses Pulver nieder.

Oel der Gaultheria und Jod.

Jod wirkt, wie bereits bemerkt, nicht direct auf das Oel ein; setzt man aber ein inniges Gemenge von Jodkalium mit einem der beiden vorhergehenden Körper der Wärme aus, so nimmt die Mischung eine rothe Farbe an, und bei steigender Temperatur entwickeln sich rothe Dämpfe, welche sich auf den Wänden des Gefäfses in Form von Krystallen absetzen. Diese Krystalle sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; sie schmelzen leicht.

Oel der Gaultheria und Cyan.

Bei gleicher Behandlung eines Gemenges der Chlor- oder Bromverbindung mit Cyankalium, erhält man weifse Dämpfe, die sich in Form einer öligen Masse auf die Wände des Gefäfses condensiren, welche durch die Ruhe in Nadeln krystallisirt. Der Geruch derselben ist charakteristisch; sie sind löslich in Alkohol und Aether.

Einwirkung des Ammoniaks auf die Chlorverbindung des Gaultheriaöls.

Die Chlorverbindung, durch längeres Erwärmen vollständig von freier Chlorwasserstoffsäure befreit, wurde in eine Röhre ge-

füllt, durch welche man einige Zeit hindurch einen Strom von Ammoniakgas leitete. Es entwickelte sich keine Feuchtigkeit und die weifse Verbindung wurde grau. Das Wasser, welches zum Waschen gedient hatte, nahm eine gelbe Tinte an und gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen, in Ammoniak löslichen Niederschlag. Nach dem Trocknen wurde die Materie in siedendem Alkohol gelöst, aus dem sie sich beim Erkalten in gelb werdenden Blättchen niederschlug. Diese Blättchen sind in Kali mit gelber Farbe löslich; es entwickelt sich dabei kein Ammoniak. Durch Säuren wird aus der alkalischen Lösung eine weifse Materie ausgeschieden, welche nicht die Charaktere des Chlorsalicylimids zu besitzen scheint.

Einwirkung der Salpetersäure auf das Oel der Gaultheria procumbens.

Salpetersäure von 1,40 ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf das Oel; beim Erwärmen aber verwandelt sie dasselbe unter Entwicklung rother Dämpfe in eine gelbe krystallinische Materie. Man wascht sie mit Wasser und löst sie in siedendem Alkohol, woraus sie sich beim Erkalten der Flüssigkeit in schwach gelblichen, seidigen Krystallen absetzt, welche mit sauren Eigenschaften begabt sind. Bei 93° schmelzen sie zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher ein leichtes Sublimat entweicht; es bleibt ein kohliger Rückstand. Lackmuspapier wird von dieser Verbindung gelb gefärbt, ohne Spur von Röthung. Die Auflösung färbt Haut und Nägel tief gelb; sie besitzt nur wenig Geschmack, bringt aber im Hals einen Reiz hervor, welcher Husten macht.

Das Kalisalz dieser Säure besitzt eine tief gelbe Farbe. Das Ammoniaksalz krystallisirt in hellgelben Nadeln, welche schmelzen und sublimiren. Es detonirt nicht, wie die übrigen Salze dieser Verbindung.

Ein Auflösung der erwähnten Salze giebt mit essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelben,

mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen grünen Niederschlag. Schwefelsaures Zinkoxyd und salpetersaures Silberoxyd werden nicht gefällt. Starke Säuren zersetzen die Salze, wobei sich die Säure in krystallinischer Form trennt.

Blei- und Kalisalz fulminiren bei schnellem Erhitzen und lassen einen Rückstand von Kohle. Dieses Phänomen charakterisirt die Salze der Nitrosalicylsäure*).

Gießt man tropfenweise Gaultheriaöl in rauchende Salpetersäure, so erfolgt eine sehr heftige Reaction; unter lebhafter Wärmeentwicklung entweicht eine große Menge Untersalpetersäure. Es bildet sich eine orangengelbe Masse, von harzartigem Ansehen, welche aus einer alkoholischen Lösung in gelben Schuppen krystallisirt. Sie besitzt einen unangenehmen bitteren Geschmak und einen eigenthümlichen Geruch; sie löst sich in Kali mit gelber Farbe. Durch eine Säure wird aus dieser Auflösung nichts gefällt.

Zerlegung des Salicins;
von *Piria*.
(l'Institut. Nro. 500.)

Wenn man Salicin einige Zeit mit Synaptase in Berührung läßt, so zerfällt dasselbe in *Zucker* und einen neuen Körper, das *Saligenin*. Durch Behandlung mit Aether können beide getrennt werden; das Saligenin wird von demselben aufgenommen, während der Zucker im Wasser aufgelöst bleibt. Das Saligenin krystallisirt beim Verdampfen des Aethers in großen, perlmutterglänzenden Tafeln; mit Eisenoxydsalzen zusammengebracht, nimmt es eine indigoblaue Farbe an, von Schwefelsäure wird es geröthet. Mit verdünnter Säure behandelt, geht es in der Wärme in Salicetin über, von Salpetersäure wird es in Salicylwasserstoff und Pikrinsalpetersäure verwandelt.

*) Gerhardt bewieß die Identität der Nitrosalicylsäure mit Buffs Indigosäure. Diese Ann. Bd. XLV. S. 27.

Neue Darstellungsweise des salpetrigsauren Aethyloxyds;

von *Pédroni.*

(Compt. Rend. T. XVII. p. 769.)

Durch Zufall wurde ich auf folgende Darstellungsweise des Aethers der salpetrigen Säure geführt. Indem ich eine Mischung von Aetherschwefelsäure mit Alkohol in einen Kolben gofs, worin sich Krystalle von salpetersaurem Ammoniak befanden, erfolgte eine Reaction und ich erkannte sogleich den Geruch des Aethers der salpetrigen Säure. Ich wiederholte den Versuch mehrmals mit gleichem Erfolg. Folgende Verhältnisse fand ich vortheilhaft: 11 Gr. salpetersaures Ammoniak, 8 Gr. Schwefelsäure und 9 Gr. Alkohol.

Man giefst die Mischung von Alkohol und Schwefelsäure auf das Salz und destillirt über freiem Feuer; es bildet sich schwefelsaures Ammoniak und die freiwerdende Salpetersäure wirkt auf den Alkohol und erzeugt salpetersaures Aethyloxyd, Aldehyd und Wasser. Folgende Gleichung veranschaulicht diese Umsetzung:

$$(N_2\ O_5 + N_2\ H_6,\ H_2O) + SO_3 + {}_2(C_4\ H_{10}\ O,\ H_2O) = (SO_3 + N_2\ H_6,\ H_2O) + (C_4\ H_6\ O,\ H_2O) + (N_2\ O_3,\ C_4\ H_{10}\ O) + 3(H_2O).$$

Bei der Darstellung des salpetrigsauren Aethyloxyds aus Alkohol und Salpetersäure kann man, wegen der plötzlichen Bildung des Aethers, immer nur mit kleinen Mengen arbeiten; bei der beschriebenen Methode geht die Zersetzung sehr regelmäfsig und ohne Gefahr von Statten.

Ueber die Constitution der Galle;

von *J. Theyer* und *Th. Schlosser* aus Wien.

Ueber die Zusammensetzung der Galle sind vorzüglich zwei Ansichten herschend, wovon die eine schon aus älterer Zeit darauf hindeutet, dafs die Galle eine Art Seife oder im Allgemeinen die Verbindung einer organischen Säure mit Natron sey, während die Andere sie als ein Gemenge von mehreren leicht zersetzbaren Körpern annimmt, wobei das Natron ein zwar nie fehlender Bestandtheil ist, ohne aber mit diesen Körpern selbst in constanten Verhältnissen zu stehen. Mehrere ausgezeichnete Chemiker, die sich damit beschäftigten, isolirten aus der Galle verschiedene Körper, die sie dann als die Hauptbestandtheile derselben betrachteten.

So besteht, Thénards Ansicht zu Folge, die Galle aus Gallenharz, einer durch basisch essigsaures Bleioxyd in vom Schleim befreiter Galle fällbaren Substanz, und Picromel, nach Trennung des Gallenharzes durch Bleiessig fällbar.

Gmelin nimmt als Bestandtheile der Galle Thénards Gallenharz und Gallenzucker an, einen Körper, der durch Bleiessig nicht gefällt wird, sondern nach der Behandlung der Galle mit Bleiessig und Abscheidung des Bleis mit Schwefelwasserstoff in der filtrirten Flüssigkeit mit essigsaurem Natron und den übrigen Natronsalzen der Galle aufgelöst bleibt.

Demarçay hält seinen Beobachtungen zu Folge Gmelin's Gallenzucker und Thénards Picromel für ein und denselben Körper mit allen Eigenschaften einer Säure, nennt ihn Choleinsäure und betrachtet die Galle als eine Verbindung dieser mit Natron.

Berzelius bezeichnet in seiner ausgedehnten Arbeit über diesen Gegenstand das Bilin als Hauptbestandtheil der Galle, durch dessen Zersetzung sowohl innerhalb des Körpers, als auch

aufserhalb, gewisse Säuren entstehen, mit denen das Bilin gepaarte Säuren zu bilden im Stande ist. Er giebt an, dafs der durch essigsaures Bleioxyd in der Auflösung des mit wasserfreiem Alkohol bereiteten Gallenextractes in Wasser gebildete Niederschlag 'gröfstentheils cholinsaures Bleioxyd sey, gemengt mit etwas Bilifellinsäure, der Säure des Bilifulvins, mit Biliverdin und fetten Säuren. Fällt man dann die abfiltrirte Flüssigkeit mit Bleiessig, so bekommt man bilifellinsaures und bilicholinsaures Bleioxyd als pflasterähnlichen Niederschlag; das Letztere bleibt bei der Behandlung mit Alkohol ungelöst zurück. Wird nun die ausgefallte und filtrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff von Bleioxyd befreit, so enthält diese nunmehr blofs Bilin, essigsaures Natron und Kali, gebildet durch die Essigsäure der angewandten Bleisalze. Das Bilin, das man nach Abscheidung der Alkalien mittelst Schwefelsäure erhält, ist ein in Wasser, wasserfreiem und wasserhaltigem Alkohol leicht löslicher Körper, der alle dieselben Zersetzungen wieder zeigt, wie die Galle selbst.

Zuletzt hat Kemp über die Constitution der Galle eine Arbeit geliefert, durch die er zu der Ansicht gelangt ist, die Galle für eine Verbindung eines elektronegativen Körpers mit Natron zu halten, den er Gallensäure nennt, verschieden von Demarçays Choleinsäure, indem er durch Essigsäure aus der Natronverbindung nicht gefällt wird, und verschieden von dem Bilin des Berzelius, indem er durch Kohlensäure von dem Natron nicht getrennt wird. Diefs sind die Hauptansichten, die sich bis jetzt aus den Untersuchungen eines so vieler Zersetzungen fähigen Körpers, der Galle, herausgestellt haben, und es schien daher von höchstem Interesse, zu erforschen, welcher von diesen Ansichten man mit dem meisten Rechte beitreten darf.

Wir theilen nun in den Folgenden die Beobachtungen einer Arbeit mit, die wir auf Veranlassung und unter Aufsicht des Herrn Prof. Liebig im Laboratorio zu Giefsen ausgeführt haben,

bei der wir uns als Hauptbedingung feststellten, nur höchst einfache und schnelle Verfahrungsweisen anzuwenden, um so mehr der Besorgnifs einer Zersetzung der Substanzen überhoben zu seyn. Es wurde durchgehends blofs nur mit ganz frischer Ochsengalle gearbeitet, die sogleich nach dem Schlachten aus der Blase entfernt, durch Leinwand geseiht und im Wasserbad zur Extractdicke eingedampft wurde.

Die eingedickte Galle wurde in Alkohol von gewöhnlichem Wassergehalt ohne Anwendung von Wärme gelöst, was ziemlich leicht vor sich geht, gut geschüttelt, und immer noch so viel Alkohol zugesetzt, bis eine filtrirte Probe der Flüssigkeit durch Zugiefsen von mehr Alkohol nicht mehr getrübt wurde. Man befreit auf diese Art die Galle vollkommen vom Schleim, der nach dem Filtriren als grünes Magma auf dem Filter zurückbleibt, während das Filtrat eine klare, durchsichtige, grüne, im durchfallenden Lichte roth erscheinende Flüssigkeit darstellt. Nach früheren Verfahrungsweisen wurde der Farbstoff gewöhnlich mit Barytwasser gefällt, wir zogen aber vor, zur Entfärbung wohl ausgewaschenes Beinschwarz anzuwenden, weil sich von dem am wenigsten ein zersetzender Einflufs auf die Galle erwarten läfst. Auch hierbei ist es ganz überflüssig, die Flüssigkeit, wenn sie mit Beinschwarz durchgeschüttelt wird, zu erwärmen; man läfst sie zwölf Stunden ruhig stehen, sollte dann eine filtrirte Probe davon noch nicht vollkommen entfärbt seyn, so setzt man noch etwas Beinschwarz zu und nach einigen Stunden erhält man durch Filtriren eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit, die höchstens bei der Concentration einen unbedeutenden Stich ins Gelbe bekommt. Man destillirt nun im Wasserbad den gröfsten Theil des Alkohols ab, bis zur Consistenz eines leichten Syrups, übergiefst mit dem gleichen Volumen Aether, schüttelt einige Male gut durch, und läfst dann den Aether sich vollkommen abscheiden; nimmt diesen ab, giefst neuerdings zu und wiederholt diese Operation mit geringen Mengen Aethers so lange,

bis etwas davon auf einer Glasfläche verdampft, keinen fetten Rückstand hinterläfst, der ein Gemenge von Cholsterin und Fettsäuren ist. Man darf eine längere Behandlung und grofsen Aufwand von Aether hierbei nicht scheuen, indem man durch vollkommene Abscheidung der Fettsubstanzen auf diesem Wege sich nach der Hand viele Operationen erspart. Dampft man nun diese Flüssigkeit im Wasserbade ab, so erhält man eine klebrige, harzige Masse, die bei weiterem Trocknen sich leicht zu Pulver zerreiben läfst und dem äufseren Ansehen nach dem arabischen Gummipulver ähnlich ist. Diefs ist nun reine, nämlich vom Schleim, Farbstoff und Fettsubstanzen befreite und zugleich unzersetzte Galle, denn keine der angewandten Operationen läfst solches befürchten.

Sie stellt ein äufserst hygroskopisches Pulver dar, löst sich leicht, farblos und vollkommen, mit kaum merklich alkalischer Reaction in Wasser, ebenso in wasserfreiem und wässrigem Alkohol, nicht in Aether. Beim Verbrennen hinterläfst sie eine Natronasche, die mit Säuren übergossen Kohlensäure ausscheidet und mit salpetersaurer Silberoxydlösung einen bedeutenden Chlorgehalt zu erkennen giebt, verstäubt leicht, verursacht Kratzen im Schlund, Reiz zum Niefsen, hat einen bitteren, nachher süfslichen Geschmack und, befeuchtet, eine äufserst klebrige Beschaffenheit. Die wässrige Auflösung der Galle zeigt mit Essigsäure und Oxalsäure keine Reaction. Durch concentrirte Salzsäure entsteht nach einigen Stunden eine Fällung einer harzigen Masse, die überstehende Salzsäure zeigt dann einen Natrongehalt. Salpetersaures Siberoxyd bewirkt einen weifsen pflasterartigen Niederschlag, der sich bald verändert und braun wird. Eisenchlorid giebt einen braunrothen, schmierigen Niederschlag. Durch Zinnchlorid wird alle organische Materie vollkommen in weifsen Flocken gefällt. Neutrales essigsaures Bleioxyd fällt die Galle weifs und flockig, in der abfiltrirten Flüssigkeit bringt Bleiessig noch einen Niedersch'ag hervor. Wird die wässrige Lösung

früher mit Essigsäure versetzt, so entsteht durch neutrales essigsaures Bleioxyd keine Fällung, und durch Bleiessig erst dann, wenn nicht mehr sehr viel freie Essigsäure in der Lösung ist, und diese durch den Bleiessig neutralisirt wurde. Durch Bleiessig wird der organische Theil der Galle vollkommen gefällt; Spuren davon in der abfiltrirten Flüssigkeit verdanken dem essigsauren Natron und neutralem essigsauren Bleioxyd ihre Löslichkeit. Durch Barytwasser, lösliche Barytsalze, Kalkwasser, Quecksilberchlorid entsteht kein Niederschlag.

Die Auflösung der Galle in Alkohol verhält sich im Allgemeinen wie die wässrige Lösung. Eine concentrirte Lösung von Oxalsäure bildet nach einiger Zeit in der Ruhe einen krystallinischen Niederschlag von oxalsaurem Natron. In der alkoholischen Lösung entsteht durch neutrales essigsaures Bleioxyd keine Fällung, durch Bleiessig entsteht eine schwache Fällung, die durch Zusatz von neutralem essigsauren Bleioxyd verschwindet. Die Niederschläge mit diesen Bleisalzen in der wässerigen Lösung der Galle sind in Alkohol löslich. Durch Kalkwasser und Barytwasser entstehen Trübungen, die durch Zusatz von Wasser verschwinden. Durch Eisenchlorid und Quecksilberchlorid entsteht kein Niederschlag in der weingeistigen Lösung, durch Zinnchlorür entsteht eine Trübung, die beim Erwärmen verschwindet. Zur Elementaranalyse wurde die Galle bei 100° C. im Luftstrom getrocknet.

Analyse der reinen Galle.

I. 0,463 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,9769 Kohlensäure und 0,3373 Wasser.

II. 0,524 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 1,1146 Kohlensäure und 0,3999 Wasser.

III. 0,384 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,8306 Kohlensäure und 0,2927 Wasser.

0,2405 gaben nach der Methode von Varrentrapp und Will 0,1375 Platinsalmiak.

0,462 gaben 0,063 Asche oder 13,63 pCt.

0,447 » 0,0617 » » 13,8 »

0,5975 » 0,084 » » 14,05 »

1,5065 » 0,2087 » » 13,85 » Diese gab 0,1315 Chlorsilber; diefs entspricht 3,56 pCt. Kochsalz. Dieses abgezogen von der Asche, bleiben 10,29 pCt. kohlensaures Natron, dieses entspricht 6,08 pCt. reinen Natrons. Diese Zahlen entsprechen in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

	I*).	II.	III.
Kohlenstoff	58,00	58,49	59,48
Wasserstoff	8,09	8,48	8,47
Stickstoff	3,62		
Sauerstoff	20,65		
Natron	6,08		
Kochsalz	3,56		

Behandlung der Galle mit Bleiessig. — Ein Theil der auf die vorhererwähnte Art gereinigten Galle wurde in vielem Wasser gelöst und nach und nach in verdünnten Bleiessig eingetragen, in der Art, dafs die Lösung immer alkalisch blieb. Wenn man nun etwas erwärmt und die Flüssigkeit mit einem Glasstab umrührt, so bildet sich am Boden des Gefäfses und an dem Glasstab eine weifse, zähe, pflasterähnliche Masse. Man gieſst die Flüssigkeit ab und knetet in denselben Gefäfsen die Pflastermasse mit kaltem, destillirtem Wasser so lange durch, bis das Wasser keinen Natron oder Bleigehalt mehr entdecken läfst. Jedoch wird auf diese Art nicht alles Chlorblei beseitigt, das sich aus dem Kochsalzgehalt der Galle gebildet hat, man

*) Nimmt man an, dafs bei Verbrennung mit Kupferoxyd das Natron als neutrales kohlensaures Salz zurückbleibt, so mufs dieser Analyse noch 1,1 pCt. Kohlenstoff zugerechnet werden.

kommt am leichtesten zum Ziele, wenn man die Pflastermasse in warmem Alkohol löst und filtrirt, wobei das Chlorblei ungelöst zurückbleibt. Das Filtrat wird im Wasserbade abgedampft, gut eingetrocknet, und giebt erkaltet eine leicht pulverisirbare Masse von rein weifser Farbe, die sich ohne Rückstand in Alkohol löst, in kaltem Wasser unlöslich, durch Kochen mit demselben klebrig wird und seifenartig schäumt, durch Schwefelsäure in der alkoholischen Lösung vollständig zerlegt wird, wobei die organische Substanz mit überschüssiger Schwefelsäure in Alkohol gelöst eine farblose Flüssigkeit darstellt, die aber an der Luft in kurzer Zeit getrübt wird. Erwärmt man eine alkoholische Lösung des Bleisalzes mit Schwefelsäure im Wasserbade, so zeigen sich an den Wänden des Gefäfses Farben, die allmählig vom Blauen ins Violette und Dunkelgrüne übergehen. Bringt man auf das trockene Bleisalz einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so bildet das Ganze in Kurzem eine dunkelgrüne, schleimige Masse. Die bei 100° C. getrocknete Substanz gab mit chromsauren Blei verbrannt folgende Resultate:

Analyse des gallensauren Bleioxyds.

I. 0,805 Substanz gaben 1,194 Kohlensäure und 0,429 Wasser
II. 0,3955 „ „ 0,587 „ „ 0,213 „
III. 0,661 „ „ 0,9865 „ „ 0,346 „
0,459 „ „ 0,166 Platinsalmiak.
0,6782 „ „ 0,3418 schwefelsaures Bleioxyd.
0,707 „ „ 0,355 „ „

Demnach ist die procentische Zusammensetzung:

	I	II	III
Kohlenstoff	40,78	40,81	41,04
Wasserstoff	5,92	5,98	5,81
Stickstoff	2,29	„	
Sauerstoff	13,95	„	
Bleioxyd	37,06	36,93	

Es entstand nun die Frage, ob die organische Substanz der Galle wirklich unzersetzt und vollkommen in die Bleiverbindung übergegangen sey.

Die Beantwortung dieser Frage wurde durch einen directen Versuch gelöst, indem aus der Bleiverbindung wieder die Natronverbindung dargestellt wurde. Wir verfuhren auf folgende Art: Ein Theil des Bleisalzes wurde in kochendes, destillirtes Wasser gebracht, wo es sich seifenartig zertheilt, krystallirtes kohlensaures Natron zugesetzt, und so lange unter stetem Umrühren erwärmt, bis alles Bleioxyd als kohlensaures Bleioxyd abgeschieden war. In der filtrirten Flüssigkeit war nun der organische Theil des Bleisalzes an Natron gebunden, mit überschüssigem kohlensaurem Natron gelöst. Die Flüssigkeit wurde abgedampft bis zur Trockne, mit wasserfreiem Alkohol übergossen, wobei das überschüssige kohlensaure Natron zurückblieb; die filtrirte alkoholische Lösung im Wasserbade abgedampft, giebt ein im Aussehen und Geschmack der Galle ganz ähnliches Pulver, löst sich in Wasser und Alkohol, reagirt sahwach alkalisch. Oxalsäure, salpetersaures Silberoxyd, Eisenchlorid, Zinnchlorür, Quecksilberchlorid, Baryt- und Kalkwasser zeigen in der wässrigen und alkoholischen Lösung ganz dieselben Reactionen wie reine Galle, ebenso neutrales essigsaures Beioxyd und Bleiessig, die Bleiniederschläge sind in Essigsäure zum Theil, in Alkohol vollkommen löslich. Der einzige Unterschied in der Reaction dieser Natronverbindung und der Galle findet statt mit Essigsäure; wenn diese in Ueberschufs zugesetzt und die Flüssigkeit erwärmt wird, entsteht ein weifser Niederschlag, der durch Zusatz von Alkohol verschwindet. Durch concentrirte Salzsäure entsteht in der wässrigen Lösung auch sogleich ein weifser Niederschlag, während er bei der natürlichen Galle erst nach einiger Zeit als harzige Masse zum Vorschein kommt. Es scheint demnach zwischen der natürlichen Galle und dieser Natronverbindung weiter kein

Unterschied zu seyn, als das Letztere kochsalzfrei ist und ihre Elemente weniger innig gebunden sind, als in der Galle selbst. Die Elementaranalyse bestätigt dieses vollkommen.

Analyse des aus dem Bleisalze dargestellten gallensauren Natrons.

I. 0,338 Substanz gaben 0,739 Kohlensäure und 0,2625 Wass.
II. 0,6055 » » 1,3125 » » 0,469 »
III. 0,3105 » » 0,668 » » 0,239 »
0,3569 Substanz gaben 0,187 Platinsalm. oder 3,32 pCt. Stickst.
0,323 » » 0,1685 » » 3,30 » »
0,296 » » 0,038 Asche oder 12,85 pCt. Diese gab 0,047 schwefelsaures Natron oder 6,95 pCt. Natron.
0,854 Substanz gaben 0,125 schwefelsaures Natron oder 6,41 pCt. Natron.
1,0855 Substanz gaben 0,1655 schwefelsaures Natron oder 6,68 pCt. Natron.

Aus der procentischen Zusammensetzung dieser Natronverbindung ersieht man die Aehnlichkeit mit der natürlichen Galle, besonders wenn man von der Zusammensetzung der Galle das Kochsalz abzieht und auf 100 Theile berechnet, wie das in beistehender Formel mit der Analyse I. der Galle geschah:

	Galle	I	II	III
Kohlenstoff	60,14	60,12	59,60	59,16
Wasserstoff	8,38	8,62	8,60	8,55
Stickstoff	3,75	3,32	3,30	»
Sauerstoff	21,43	20,99	21,82	»
Natron	6,30	6,95	6,68	6,41

Noch eine andere Methode der Fällung der Galle mit Bleiessig wurde versucht, nämlich, indem die Lösung der Galle zuvor mit Ammoniak versetzt wurde, um so sicherer zu seyn, dafs bei der Fällung mit Bleiessig keine Essigsäure frei wird. Die Fällung geschah auf dieselbe Art wie früher angegeben, nur dafs diefsmal nicht die Lösung der Galle in Bleiessig, son-

dern umgekehrt eingetragen wurde. Es bildete sich hier wieder ein pflasterähnlicher, weifser, etwas zäher Niederschlag, begleitet von Chlorblei, das aus dem Kochsalzgehalt der Galle entsteht, und von sechstel essigsaurem Bleioxyd, gebildet durch Einwirkung des Ammoniaks auf den überschüssigen Bleiessig. Hat man den Niederschlag in destillirtem Wasser gut durchgeknetet, so befreit man ihn von den verunreinigenden Bleisalzen durch Lösen in heifsem Alkohol, wo das sechstelessigsaure Bleioxyd und Chlorblei als harter Klumpen zurückbleibt. Man filtrirt, trocknet im Wasserbade ein, und erhält ein dem früher beschriebenen Bleisalz ähnliches Pulver, nur etwas schwerer löslich in Alkohol, in Essigsäure unvollkommen löslich.

Die bei 100° C. getrocknete Substanz wurde mit chromsaurem Blei verbrannt.

I. 0,6308 Substanz gaben 0,8418 Kohlensäure und 0,293 Wass.
II. 0,4425 » » 0,5932 » » 0,2146 »
III. 0,568 » » 0,765 » » 0,268 »

0,5941 Substanz gaben 0,1986 Platinsalmiak oder 2,11 pCt. Stickstoff.

1,378 Substanz gaben 0,8092 schwefelsaures Bleioxyd oder 43,19 pCt. Bleioxyd.

0,5394 Substanz gaben 0,316 schwefelsaures Bleioxyd oder 43,09 pCt. Bleioxyd.

Hieraus ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung:

	I	II	III
Kohlenstoff	36,69	36,86	37,03
Wasserstoff	5,16	5,38	5,24
Stickstoff	2,11	»	
Sauerstoff	12,85	»	
Bleioxyd	43,19	43,09	

Der Bleigehalt ist in dieser Verbindung gröfser, jedoch die übrigen Elemente in denselben Verhältnissen, wie in den vorigen Verbindungen.

Diesen Beobachtungen zu Folge, läfst sich jedenfalls schliessen, dafs der in der Galle mit Natron verbundene Körper wirklich eine eigenthümliche Säure sey, die isolirt darzustellen nun die nächste Aufgabe war. Hierzu wurden mehrere Methoden angewandt, deren Beschreibung und Resultate wir hier anführen werden. Wir versuchten zuerst aus der gereinigten Galle das Natron abzuscheiden und verfuhren auf folgende Art:

Gepulverte reine Galle wurde in wasserfreiem Alkohol bei gelinder Wärme gelöst, mit verwitterter Oxalsäure versetzt und im Wasserbad bis zum gelinden Kochen erhitzt. Beim Erkalten zeigt sich ein krystallinisches Sediment, das abfiltrirt sich als ein Gemenge von Kochsalz, oxalsaurem Natron und freier Oxalsäure zeigte. Die Flüssigkeit liefs aber beim Verbrennen noch einen Rückstand, sie wurde daher nochmals mit Oxalsäure versetzt und wie früher behandelt. Es zeigte sich wieder ein Sediment, die Flüssigkeit hatte etwas Oxalsäure gelöst, war aber natronfrei. Die filtrirte Flüssigkeit wurde, um sie von der gelösten Oxalsäure zu befreien, mit frisch gefälltem, wohl ausgewaschenem kohlensaurem Bleioxyd versetzt; es machte sich eine Kohlensäureentwicklung bemerkbar, und die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit zeigte sich nunmehr nur etwas bleihaltig. Leitet man nun einen Strom von Schwefelwasserstoff hindurch, erwärmt das Ganze schwach und läfst es so einige Zeit in Ruhe, so erhält man nach der Filtration eine hellgelbe, klare, durchsichtige Flüssigkeit, von kratzendem und bitterm Geschmack, die im Wasserbade eingetrocknet, einen braunen, zähen, harzigen Kuchen bildet, der erkaltet jedoch ziemlich leicht zu zerreiben ist, und ein hellgelbes Pulver darstellt. Im Wasser löst es sich zwar, aber ganz milchig, und kann auch durch Filtriren von dieser weifsen, in der Lösung suspendirten Substanz nicht getrennt werden. Trocknet man ein und behandelt mit Aether, so löst dieser etwas auf, was beim Verdampfen des Aethers eine weifse, in Wasser unlösliche, in

Alkohol lösliche Masse bildet. Es wurde daher eine andere Menge der eingetrockneten Substanz in wenig Wasser gelöst und mit grofsen Mengen Aethers behandelt, bis nichts mehr davon aufgenommen wurde; der Aether wurde alsdann abgegossen und die Flüssigkeit im Wasserbad eingetrocknet. Löst man sie nun in wasserfreiem Alkohol, so bleibt wieder ein Rückstand, der in Aether unlöslich, in Wasser lösbar, daraus in durchsichtigen, glänzenden Nadeln krystallisirt, und sich durch die Elementaranalyse als Taurin zu erkennen gab. Dampft man nun die alkoholische Lösung im Wasserbade ab und löst in Wasser, so zeigt sich wieder eine milchige Trübung; man hat bei steter Wiederholung derselben Operationen immer mit diesen beiden Zersetzungsproducten zu kämpfen, und nur mit ganz kleinen Mengen gelingt es, endlich eine in Wasser und Alkohol vollkommen lösliche, in Aether unlösliche Masse zu bekommen, die durch Essigsäure nicht verändert, durch Salzsäure einen weissen Niederschlag bildet, der nach Entfernung der Salzsäure wieder in Wasser lösbar ist. Es scheint, dafs durch das öftere Erhitzen zu Folge der Behandlung mit Oxalsäure und wiederholtes Abdampfen, die Substanz eine Zersetzung erleidet, die hierbei nur schwer zu vermeiden ist.

Eine andere Methode, die zur Isolirung der Säure versucht wurde, war folgende: Eine Quantität gereinigter Galle wird in wenig Wasser gelöst, mit nicht zu concentrirter Salzsäure übergossen, geschüttelt und stehen gelassen. Es bildet sich am Boden des Gefäfses ein öliges Liquidum, das sich durch mehrere Tage vergröfsert. Läfst man es nun so lange stehen, bis die Abscheidung nicht mehr zunimmt, so findet man in der überstehenden Flüssigkeit den gröfsten Theil des Natrons der Galle; beim Eindampfen derselben krystallisirt Kochsalz und es bilden sich ölige Tropfen, die herausgenommen beim Erkalten hart werden und sich verhalten wie das ölige Liquidum selbst, nämlich in Wasser gelöst, durch Essigsäure nicht und durch Salzsäure ge-

fällt zu werden. Jedoch bekommt man auf diese Art die Substanz nicht vollkommen natron- und salzsäurefrei.

Es schien demnach keine Hoffnung übrig, eine Methode ausfindig zu machen, die Säure aus der Galle selbst in vollkommener Reinheit und in gröfserer Menge zu gewinnen. Wir gingen nun zur Zerlegung des Bleisalzes über, was mit um so mehr Sicherheit geschehen konnte, indem durch die vorhergehenden Versuche jeder Zweifel über vollkommene Fällung der Galle durch Bleiessig gehoben war. Nach vielen mifslungenen Versuchen, das Bleisalz in Wasser vertheilt durch Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff zu zerlegen, kamen wir zu befriedigenden Resultaten nach folgender Methode: Die auf obige Art gereinigte Galle wird in wenig Wasser gelöst, und ohne Erwärmung mit Bleiessig gefällt, der pflasterartige Niederschlag sogleich gewaschen, in schwach erwärmtem Alkohol gelöst und filtrirt, durch das Filtrat alsdann ohne weitere Behandlung mit Schwefelsäure so lange Schwefelwasserstoff geleitet, bis alles Blei gefällt ist; es backt hierbei etwas zusammen, was man aber durch Zugiefsen von mehr Alkohol leicht vermeidet; man erwärmt dann ganz schwach eine halbe Stunde lang und filtrirt, wodurch das Schwefelblei vollkommen entfernt wird. Ein schwaches Erwärmen ist hierbei jedenfalls nothwendig, indem sonst das Schwefelblei mit durchs Filter geht. Diese Flüssigkeit, die nun vollkommen frei von Natron und Kochsalz ist, läfst man einige Zeit ruhig stehen, wobei sich noch etwas Schwefel abscheidet, und filtrirt nochmals, was auch später beim Eindampfen einige Mal zur Sicherheit wiederholt werden kann. Die ganze Operation ist in einem halben Tag beendet, und durch die Einfachheit derselben jede Zersetzung ausgeschlossen. Beim Eindampfen darf die Flüssigkeit höchstens auf eine Temperatur von 60° C. kommen, am besten gelingt es, wenn man die ganze Flüssigkeit über Schwefelsäure im luftleeren Raume zur Trockne bringt. Dampft man im Wasserbad ab, nämlich in

kochendem Wasser, so findet immer dabei schon eine Zersetzung statt, die Substanz löst sich nicht mehr klar, sondern wieder milchig in Wasser.

Die nach dieser Methode gewonnene Säure stellt im trokkenen, zerriebenen Zustande ein ganz weifses Pulver dar, hat im Aussehen die meiste Aehnlichkeit mit gepulvertem Sandarach, ist äufserst hygroskopisch, längere Zeit bei der Temperatur des kochenden Wassers gehalten, bräunt sie sich, bei etwas höherer Temperatur schmilzt sie, bläht sich auf und verbrennt mit starkem Rauche; die Kohle hinterläfst keinen Rückstand. Sie löst sich nicht in Aether, jedoch leicht und vollständig in Alkohol, ebenso in Wasser, und stellt so eine farblose, klare Flüssigkeit dar, von bitterem, zusammenziehendem Geschmack, stark saurer Reaction, wird durch Essigsäure und Oxalsäure nicht verändert, durch Salzsäure entsteht darin ein weifser, harziger Niederschlag, der durch Abgiefsen der Salzsäure und Abspülen des Niederschlages mit Wasser wieder im Wasser lösbar wird. Mit Salpetersäure gekocht, scheidet sich eine Harzmasse ab. Kalkwasser bringt keinen Niederschlag hervor. Kocht man die Lösung mit Barytwasser, so findet eine vollkommene Fällung statt, unter Entwicklung eines eigenthümlichen Leimgeruches und unter Zersetzung der Säure. Mit kohlensauren Alkalien längere Zeit in Berührung, scheidet sich Kohlensäure aus, während sich das Alkali mit der Säure verbindet. Mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein gelblicher, an der Luft braun werdender Niederschlag. Mit neutralem essigsaurem Bleioxyd und Bleiessig entstehen Niederschläge, die in Alkohol löslich sind. Eine Lösung der Säure in Wasser stark verdünnt, erhält sich einige Tage ohne bemerkbare Veränderung. Als Pulver längere Zeit der Luft ausgesetzt, erleidet sie eine Zersetzung und löst sich nicht mehr vollkommen in Wasser. Eine alkoholische Auflösung längere Zeit aufbewahrt, bildet ein weifses Sediment, das in

Wasser gelöst und verdunstet, in nadelförmigen Krystallen anschiefst und Taurin ist.

Mit Kupferoxyd verbrannt gaben:

I. 0,4835 Substanz, 1,12 Kohlensäure und 0,385 Wasser
II. 0,312 „ 0,7235 „ „ 0,239 „
III. 0,257 „ 0,598 „ „ 0,1985 „

0,5096 Substanz gaben 0,2778 Platinsalmiak oder 3,45 pCt. Stickstoff.

0,2033 „ „ 0,128 „ „ 3,97 „ Stickstoff.

Nach dem ist die Säure in 100 Theilen zusammengesetzt aus:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	63,70	63,76	63,98
Wasserstoff	8,84	8,50	8,58
Stickstoff	3,97	3,45	„
Sauerstoff	23,49	24,29	„

Dafs diese Säure wirklich derselbe Körper ist, der den elektronegativen Bestandtheil der Galle, der reproducirten Natronverbindung, und der Bleisalze ausmacht, läfst sich auf eine leichte Art dadurch nachweisen, dafs man den Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff mit Hinweglassung der anorganischen Basen auf 100 Theile berechnet und diese Zahlen mit denen der isolirten Säure vergleicht.

I. Als mittleres Resultat die Analyse II. der Galle.
II. Die Analyse I. der Natronverbindung.
III. IV. V. Die Bleisalzanalysen.
VI. VII. VIII. Die Analysen des zweiten Bleisalzes.

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	64,730	64,610	64,792	64,840
Wasserstoff	9,384	9,264	9,406	9,501
Stickstoff	4,006	3,568	3,638	
Sauerstoff	21,880	22,558	22,164	

	V.	VI.	VII.	VIII.
Kohlenstoff	65,071	64,584	64,769	65,068
Wasserstoff	9,212	9,083	9,453	9,207
Stickstoff		3,714		
Sauerstoff		23,619.		

In diesen Zahlen ist aber der Kohlenstoffgehalt gröfser, der Sauerstoffgehalt kleiner als er in den Analysen der Gallensäure gefunden wurde; demnach ist in diesen Verbindungen eine gewisse Menge Wasser ausgetreten. Nimmt man nun an, dafs dieses Wasser in der Galle durch Natron vertreten ist, so hätte man in den obigen Zahlen noch eine diesem Natrongehalt entsprechende Menge Wasser, nämlich 2,065 pCt. in Rechnung zu bringen, um das Hydrat der Säure zu bekommen.

Hiernach ergeben sich folgende Zahlen, welche mit der Analyse der freien (wasserhaltigen) Säure vollkommen übereinstimmen:

	I.	II.
Kohlenstoff	63,424	63,307
Wasserstoff	9,419	9,300
Stickstoff	3,925	3,493
Sauerstoff	23,232	23,900

Die Galle als neutrale Verbindung angenommen, wäre das Atomgewicht der Gallensäure, von Herrn Prof. Liebig so benannt, im Mittel der Analysen 5600. Wir wagen es jedoch nicht, daraus eine Formel zu deduciren, sondern verschieben dieses, bis wir einige Zersetzungsproducte der Galle näher kennen gelernt haben, da wegen der Gröfse des Atomgewichtes die Bestimmung der Wasserstoffäquivalente besonders viele Schwierigkeiten darbietet.

In Folge dieser Untersuchungen und deren Resultate glauben wir nun aufser allem Zweifel zu seyn, dafs die Galle nach der älteren Ansicht wirklich ein Natronsalz sey und eine constante Zusammensetzung besitze. Die Analysen von Demar-

çay und Kemp stimmen mit den unsern vollkommen, die doch zu verschiedener Zeit, mit verschiedenem Material und durch verschiedene Methoden erhalten wurden; ferner ist es nicht mehr denkbar, dafs eine theilweise oder unvollkommene Fällung der Galle mit Bleiessig vor sich gehe, wenn man die aus dem Bleisalz künstlich dargestellte Natronverbindung mit der Galle vergleicht. Es wurde noch zu weiterer Ueberzeugung die durch Bleiessig ausgefällte Flüssigkeit concentrirt, durch Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff das Blei entfernt und zur Trockne abgedampft; es blieb eine weifse Salzmasse zurück, die aus essigsauren, schwefelsauren und salzsauren Alkalien bestand und verbrannt nur wenig organische Substanz erkennen liefs. Die Salzmasse wurde mit wasserfreiem Alkohol übergossen, der sich davon schwach färbte, dann filtrirt und mit Schwefelsäure versetzt, es fiel noch mehr von schwefelsauren Alkalien krystallinisch nieder; die Flüssigkeit davon getrennt, wurde im Wasserbad aus Furcht vor einer Zersetzung nicht ganz bis zur Trockenheit eingedampft. Die Masse enthielt noch etwas Essigsäure, liefs beim Verbrennen noch etwas Asche, sie löste sich ganz leicht und völlig in Wasser und Alkohol, Aether nahm nichts davon auf, durch Essigsäure entstand keine Veränderung, durch Salzsäure keine augenblickliche Fällung, durch Zinnchlorür ein starker weifser Niederschlag, durch Kalk- und Barytwasser kein Niederschlag, durch neutrales essigsaures Bleioxyd entstand kein deutlicher Niederschlag wegen Anwesenheit der freien Essigsäure; weitere Reactionen waren wegen der geringen Menge der Substanz nicht möglich, jedoch geht deutlich genug hervor, dafs dieses Verhalten ganz der Galle selbst angehört, dafs also dieses wenige durch das essigsaure Alkali gelöstgebliebene nichts als unveränderte Galle ist.

Berzelius giebt als Eigenschaften des Bilins an, dafs es eine neutrale Reaction, bittern Geschmack besitzt, in Wasser gekocht und concentrirt wie Leim riecht, bei höherer Tempera-

tur halbflüssig wird und sich aufbläht, in Wasser, wasserfreiem und wasserhaltigem Alkohol löslich, durch Sal säure in der Wärme allmälig verändert wird, mit Alkalien lösliche Verbindungen bildet, und keine Kohlensäure austreibt. Aufserdem hinterläfst das Bilin nach Enderlin's Beobachtung beim Verbrennen Natron. Berücksichtigt man diefs und verfolgt den Gang der Operationen, nach welchem das Bilin erhalten wird, so läfst sich annehmen, dafs das Bilin reine Galle oder diese mit einem Ueberschusse von Gallensäure sey. Mit der von Berzelius beschriebenen Bilifellinsäure stimmt die Gallensäure in ihren Eigenschaften vollkommen überein. Berzelius sagt, dafs die Bilifellinsäure mehreren Behandlungen unterworfen sich zuletzt nicht mehr klar in Wasser löst und die Lösung bei weiterer Verdünnung noch milchiger wird (dadurch characterisirt sich aber die Gallensäure vorzugsweise), dafs sie aus ihrer Lösung in Wasser, so wie aus der Lösung ihrer Salze durch Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure gefällt wird, in Form einer pflasterähnlichen Masse, welche sich nach dem Abgiefsen der Mineralsäuren in reinem Wasser wieder löst. Mit Demarçay's Choleinsäure stimmt sowohl das Verhalten gegen Reagentien, wie die Analysen mit denen der Galle völlig überein. Nur konnte kein lebhaftes Aufbraufsen beim Zusammenbringen mit kohlensauren Alkalien bemerkt werden, wie diefs auch Berzelius von der Bilifellinsäure angiebt, obwohl eine Verbindung mit dem Alkali aufser allem Zweifel ist. Mit Kemp's Gallensäure, die er jedoch nicht isolirt untersuchte, wäre in so weit eine Differenz, dafs in der reproducirten Natronverbindung unsere Säure durch Essigsäure in Ueberschufs gefält wird. Allein nach dem Verfahren von Kemp konnte keine reine Gallensäure erhalten werden; die Galle verliert durch Behandlung mit Schwefelsäure in der alkoholischen Lösung noch nicht die Hälfte des darin enthaltenen Natrons, einmal völlig vom Natron getrennt, scheint sogleich eine Veränderung zu be-

ginnen, in Folge welcher aus der neuen Natronverbindung durch Essigsäure ein Körper gefällt wird, der schon defshalb keine Gallensäure seyn kann, da sich diese im Wasser löst. Demnach ist es wahrscheinlich, oder vielmehr unzweifelhaft, dafs Thénard's Picromel, Kemp's Gallensäure, Choleinsäure, Bilifellinsäure, selbst noch Gmelin's Gallenzucker und das Bilin von Berzelius, in so fern man sie als alkalifrei annimmt, immer ein und derselbe elektronegative Körper sey, der die Galle constituirt, und eben wegen seiner leichten Zersetzbarkeit so viel Schwierigkeiten in der Darstellung verursachte.

Ueber ein aus Ammoniumsulfocyanhydrat durch Chlor entstehendes Product;

von Dr. *W. C. Zeise.*

Professor der Chemie zu Kopenhagen.

(Uebersetzt von Dr. Wiggers.)

In einer Arbeit, welche ich vor einigen Jahren über die Wirkung zwischen einer alkoholischen Ammoniakauflösung und Kohlensulfid bekannt machte*), zeigte ich, dafs das eine Hauptproduct dieser Wirkung, nämlich dasjenige, welches den Namen *Ammoniumsulfocyanhydrat* erhielt, mit Eisenoxydsalzen und Salzsäure versetzt, einen weifsen, krystallinischen Niederschlag erzeugte. Die Zusammensetzung und nähere Beschaffenheit desselben wurde damals nicht weiter untersucht, und ich erwähnte seiner im Ganzen nur im Vorbeigehen.

Einige andere Untersuchungen führten mich im vorigen

*) Kgl. D. Vidensk. Selskabs naturv. og mathem. Afh. 2den Deel, S. 108.

Sommer wieder auf diesen Körper. In Verbindung mit einem anderen Gegenstande theilte ich Etwas in der Versammlung der skandinavischen Naturforscher zu Stockholm 1842 mit, und versprach das Ausführlichere bei einer anderen Gelegenheit. Ich habe in der letzten Zeit die Untersuchung darüber fortgesetzt, und glaube jetzt seine Natur gehörig aufklären zu können. — Ich nenne diesen Körper aus einem Grunde, der bald angeführt werden soll, *Schwefelcyan-Bisulfhydrat* (Zweifach-Schwefelwasserstoff-Schwefelcyan, tvesvovelbrintet Svovelcyan).

Er bildet sich nicht nur in dem angeführten Falle, sondern auch wenn man eine Auflösung von Ammoniumsulfocyanhydrat*) mit Chlorwasser versetzt; und da man ihn hierdurch leichter und sicherer rein erhält, als durch das Eisensalz, so habe ich das, was ich der genaueren Untersuchung unterwarf, auf diese Weise dargestellt.

Zu seiner Darstellung löst man das wohl zubereitete Sulfocyanhydrat in 5 bis 6 Theilen Wasser auf, und fügt zu dieser Auflösung sogleich und unter fleifsigem Umschütteln allmälig Chlorwasser, bis sich darin eine ziemlich grofse Menge eines weifsen Körpers gebildet hat, der sich bald in Gestalt von krystallinischen, glänzenden Flocken zu Boden setzt. Die überstehende Flüssigkeit wird dann abgegossen und der auf einem Filtrum gesammelte Niederschlag sogleich mit kaltem Wasser abgewaschen, bis das abgelaufene keine rothe Farbe mehr mit einem Eisenoxydsalz giebt und Lackmuspapier nicht mehr bedeutend röthet. Das Trocknen kann dann in der Luft geschehen; inzwischen habe ich es gewöhnlich vorgezogen, das Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure vorzunehmen.

---

*) Durch Auflösung von Schwefelkohlenstoff in Alkohol, der mit Ammoniakgas gesättigt ist, entstehen bekanntlich zwei Verbindungen, von denen die eine Schwefelkohlenstoff-Schwefelammonium, die andere Ammoniumsulfocyanhydrat ist. D. R.

Es ist sehr schwierig, diesen Körper vollkommen rein zu erhalten. Um ihn so rein wie möglich und in der Art darzustellen, dafs die fremden Theile ohne erheblichen Einflufs sind, hat man sich vorzüglich zu hüten, dafs nicht zuviel Chlorwasser zugesetzt wird, und dafs das, welches man zusetzt, allmälig mit der Auflösung gehörig gemischt wird. Man erhält den Körper sonst mit eingemengtem Schwefel verunreinigt. Man vermeidet dieses am besten dadurch, dafs man ungefähr nur die Hälfte von dem ausfällt, was von einer bestimmten Quantität Salz niedergeschlagen werden kann. Ist so viel Chlorwasser zugesetzt worden, dafs sich die Flüssigkeit in der Ruhe nicht rasch klären will, so ist das Product stets verunreinigt. Wird die Auflösung verdünnter, als angegeben worden ist, angewendet, so dauert es eine Weile, ehe die Abscheidung eintritt, und man verliert etwas von dem Product, welches von der gröfseren Menge Wassers zurückgehalten wird. Endlich mufs das Auswaschen nicht zu lange fortgesetzt werden, weil eine langdauernde Einwirkung von viel Wasser eine Zerstörung des Productes bewirkt.

Rein und frisch bereitet ist es ganz ungefärbt und ohne Geruch. Eine gelbliche Farbe desselben zeigt eine Verunreinigung an. Bei längerer Aufbewahrung nimmt er einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff an.

Da die übrigen Eigenschaften und Verhältnisse dieses Products in genauer Verbindung mit seiner Zusammensetzung stehen, so will ich erst die damit angestellte Analyse beschreiben.

Im wohl an der Luft getrocknetem Zustande verliert es so gut wie nichts an Gewicht, wenn man es 24 Stunden lang im Vacuo über Schwefelsäure liegen läfst, so dafs es folglich als wasserfrei betrachtet werden mag. Für alle analytischen Versuche wurde es inzwischen nach dem Verweilen im Vacuo abgewogen. Auch mufs ich bemerken, dafs die Analysen zum

Theil mit Portionen gemacht wurden, die von verschiedenen Bereitungen herrührten.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wurde es nach der gewöhnlichen Methode mit einem Gemenge von Kupferoxyd und chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

0,428 Grammen des Products gaben dabei 0,195 Gr. Kohlensäure und 0,086 Gr. Wasser, was für 100 Theile desselben giebt:

Kohlenstoff 12,425
Wasserstoff 2,2314.

0,3654 Gr. desselben gaben 0,164 Gr. Kohlensäure und 0,0665 Gr. Wasser, was für 100 Theile davon giebt:

Kohlenstoff 12,241
Wasserstoff 2,021.

0,330 Gr. des Products gaben 0,148 Gr. Kohlensäure und 0,067 Gr. Wasser, wonach man für 100 Theile davon erhält:

Kohlenstoff 12,2309 *)
Wasserstoff 2,2546.

Wir erhalten also daraus als Mittelzahl für den Kohlenstoff = 12,299 Procent und für den Wasserstoff = 2,169 Procent.

Die Schwefelquantität bestimmte ich durch Verbrennung des Products, nachdem es mit kohlensaurem Natron, chlorsaurem Kali und mit Kupferoxyd gemengt worden war, in einem Glasrohr, welches allmälig bis zum völligen Durchglühen erhitzt wurde. Nur auf diese Weise kann die Verbrennung gehörig geschehen. Wird sie in einem Tiegel vorgenommen, so geschieht sie stets mit Verlust, und will man einen Zusatz von Kochsalz, anstatt Kupferoxyd, anwenden, so findet ein Schmelzen oder Zusammensintern der Masse statt, welches leicht eine Verstopfung des Rohrs bewirkt.

---

*) Ueberall ist 27,272 Th. Kohlenstoff in 100 Th. Kohlensäure, oder das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 75 angenommen worden.

Da selbst die geringste Spur von Schwefel in den Materialien, deren Quantität hier im Verhältnifs zu dem Untersuchten so grofs ist, leicht von bedeutendem Einflufs wird, so wandte ich kohlensaures Natron an, welches aus essigsaurem Natron, nachdem ich dasselbe durch essigsauren Baryt von Schwefelsäure befreit hatte, dargestellt worden war, und Kupferoxyd, welches mehrere Male mit einem grofsen Ueberschufs von kohlensaurem Natron ausgekocht worden war.

Das verbrannte Gemenge wurde darauf mehrere Male mit einem Zusatz von noch mehr kohlensaurem Natron ausgekocht, und das mit Salzsäure übersättigte Filtrat mit Chlorbarium gefällt.

0,3137 Grammen des Products gaben 1,63 Gr. schwefelsauren Baryts, was für 100 Th. davon = 463,7 schwefelsauren Baryt giebt oder

Schwefel = 71,688.

0,616 Gr. des Products gaben 3,155 Gr. schwefelsauren Baryts und folglich für 100 Th. davon

Schwefel = 70,66.

0,3736 Gr. des Products lieferten 1,969 Gr. schwefelsauren Baryts. Für 100 Theile davon erhält man also 527,03 Th. schwefelsauren Baryts, was 72,7138 Th. Schwefel entspricht.

Als Mittelzahl für den Schwefel in 100 Theilen des Products sind also 71,68 Theile erhalten worden.

Es mufs bemerkt werden, dafs eine Digestion mit Königswasser hier durchaus nicht angewendet werden kann, um die Quantität des Schwefels zu bestimmen; denn wie man dieselbe auch leiten mag, so geht dabei doch ein flüchtiger schwefelhaltiger Körper weg, hinreichend erkennbar an dem Geruch; auch gab mir ein Versuch dieser Art nur 58,69 Th. Schwefel.

Die Quantitäten von Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel gaben zusammen die Zahl 86,148, welche, wenn man sie von 100 Th. abzieht, 13,852 übrig läfst. Diefs mufs dann die Quan-

tität von Stickstoff und Sauerstoff zusammen, oder wahrscheinlicher nur von dem Stickstoff in 100 Th. des untersuchten Products seyn.

Zur Bestimmung der Stickstoffquantität wandte ich die in neuerer Zeit empfohlene Methode an, nach welcher der Stickstoff durch natronhaltigen Kalk in Ammoniak verwandelt wird, welches man auf passende Weise in Salzsäure auffängt und dann als Chlorplatinammonium niederschlägt.

0,3895 Gr. des Products gaben 0,925 Gr. Chlorplatinammonium, diefs giebt für 100 Th. davon = 231,25 Th. Chlorplatinammonium, und, wenn nach neueren Untersuchungen 1 At. Stickstoff = 87,9 gesetzt wird, für 100 Th. des Products

Stickstoff = 14,546.

0,278 Gr. des Products lieferten 0,581 Gr. Chlorplatinammonium, was für 100 Th. des Products 209 Th. Platinsalmiak entspricht, und man erhält hier für den

Stickstoff = 13,177.

Als Mittelzahl für den Stickstoff in 100 Th. des Products erhält man also 13,632 Th., und es ist folglich klar, dafs der Körper Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel, aber keinen Sauerstoff enthält.

Bei ein Paar früheren Versuchen, durch welche ich die Quantität des Stickstoffs nach dem Maase als Gas zu bestimmen suchte, hatte ich mehr Stickstoff erhalten, und da ich damals nicht gehöriges Vertrauen zu dem Resultate hatte, was ich in Betreff der Quantität von Schwefel erhielt, so wurde ich irre geführt. Worin diese Abweichung ihren Grund hat, ist mir nicht recht verständlich; aber alles zusammengenommen legt es unzweifelhaft dar, dafs dabei ein Fehler begangen worden seyn mag, und dafs nur die letzten Versuche, bei welchen auch der Stickstoff direct nach seinem Gewicht bestimmt worden ist, zu Grunde gelegt werden müssen.

Werden nun jene durch Versuche erhaltenen Quantitäten,

nämlich 12,299 Kohlenstoff, 2,169 Wasserstoff, 71,68 Schwefel und 13,632 Stickstoff mit den respectiven Atomenzahlen dividirt, so erhält man auf das Genaueste 1 At. Kohlenstoff, 2 At. Schwefel, 1 At. Stickstoff und 2 At. Wasserstoff; und wird diefs als die wahre Zusammensetzung angenommen, so erhält man in 100 Th. des Products:

	berechnet	gefunden
Kohle	= 12,988	12,299
Schwefel	= 69,670	71,900
Stickstoff	= 15,220	13,861
Wasserstoff	= 2,161	2,169.

Die Abweichungen zwischen den gefundenen uud berechneten Zahlen sind, in Betracht der Schwierigkeiten, solche Stoffe, die keiner Reinigung unterworfen werden können, vollkommen rein zu erhalten, so gering, dafs es sicher nicht in Zweifel gezogen werden kann, dafs jene Zusammensetzung die richtige ist.

Stellt man diese Zusammensetzung durch die Formel: $C_2 S_4 N_2 H_4$ dar, und sucht alsdann eine rationelle Formel dafür, so wird man zu der Annahme geführt, dafs das Product entweder $= C_2 S_4 + N_2 H_4$ ist, wonach dasselbe ein Amid des Kohlensulfides oder $= C_2 N_2 S_2 + 2H_2 S$, wonach es eine Verbindung von 1 At. Schwefelcyan mit 2 At. Schwefelwasserstoff wäre:

Zur Prüfung dieser verschiedenen Vorstellungsarten behandelte ich das Product theils mit Bleioxyd und theils mit einer alkoholischen Lösung von Kali.

Mit in Wasser vertheilten Bleioxyd erwärmt gab es Schwefelblei und eine Flüssigkeit, die beim Abkühlen gelbliche Krystalle absetzte, die sich in jeder Beziehung wie Schwefelcyanblei verhielten. Ohne Erwärmung erfolgte keine Einwirkung.

Eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol löste den grössten Theil davon zu einer neutralen Flüssigkeit auf. In etwas

geringerem Verhältnisse angewandt wurde eine schwach sauer reagirende Flüssigkeit erhalten, die durch Wasser etwas blasser wurde. Mit Aether gab sie einen salzartigen Niederschlag, der sich in jeder Beziehung wie Schwefelcyankalium verhielt. Zum Ueberfluſs analysirte ich eine Portion davon, und erhielt 89,42 Procent schwefelsaures Kali; nach der Berechnung würde es als Schwefelcyankalium = 89,28 gegeben haben. Das Unaufgelöste war Schwefelkalium mit einer Einmengung theils von ein wenig des angewendeten Körpers, theils, wie es schien, von Schwefel.

Es sind also entschieden überwiegende Gründe vorhanden, das abgehandelte Product als Schwefelcyanbisulfhydrat zu betrachten.

Das Schwefelcyanbisulfhydrat ist nur in sehr geringer Menge in Wasser auflöslich. Frisch dargestellt und mit kaltem Wasser angerührt giebt es durchaus keine Farbenveränderung, wenn Eisenchlorid hinzukommt; erwärmt man aber dann das Gemenge, so färbt es sich bald lebhaft blutroth. Bei einem Versuche, wo es mit 20 bis 30 Theilen Wasser destillirt wurde, bis ungefähr $^1/_3$ von der Flüssigkeit übergegangen war, erhielt ich ein Destillat, welches nur eine sehr geringe Menge Schwefelwasserstoff verrieth, aber unter der wäfsrigen Flüssigkeit fanden sich Tropfen von Schwefelkohlenstoff. Der Rückstand bestand aus einem festen Körper und einer Flüssigkeit, welche jetzt sehr sauer war und Schwefelcyanwasserstoff enthielt; mit Kalilauge erwärmt gab sie etwas Ammoniak; Schwefelwasserstoff enthielt sie nur unbedeutend. Der feste Körper hatte das Ansehen von Schwefel.

Die Bildung von Schwefelcyanwasserstoff bei der Behandlung des Schwefelcyanbisulfhydrats mit Wasser tritt nur beim Siedepunkte des Wassers ein.

Von wasserfreiem Alkohol wird das Schwefelcyanbisulfhydrat bei gewöhnlicher Temperatur unverändert aufgelöst; denn setzt man zu einer frisch bereiteten Auflösung Wasser, so be-

kommt man eine stark getrübte Flüssigkeit, die mit schwefelsaurem Eisenoxyd nicht die rothe Farbe hervorbringt. Erwärmt man aber die Auflösung bis zum Sieden, so krystallisirt nachher in der Ruhe Schwefel aus, und dann reagirt die Flüssigkeit stark auf Schwefelcyanwasserstoff.

Noch reichlicher ist das Schwefelcyanbisulfhydrat in Aether auflöslich, und nach der Verdampfung krystallisirt es daraus in ziemlich grofsen Schuppen. Die Auflösung färbt Lackmuspapier nach der Verdampfung stark roth.

In noch gröfserer Menge wird es von Aceton aufgelöst und die Auflösung verhält sich gegen Lackmuspapier wie die Auflösung in Aether; auch liefert sie dasselbe durch Verdunstung krystallisirt und in noch gröfseren Schuppen; aber beim Stehen der Auflösung wird etwas von dem Aufgelösten zerstört, so dafs mit schwefelsaurem Eisenoxyd die Reaction auf Schwefelcyanwasserstoff erhalten wird.

Von einer wäfsrigen Kaliauflösung wird das Schwefelcyanbisulfhydrat beim Erwärmen zu einer braungelben Flüssigkeit aufgelöst, die sich wie ein Gemenge von Schwefelcyankalium und Schwefelkalium verhält. Beim Kochen dieser Flüssigkeit entwickelt sich ein wenig Ammoniak.

Schwefelsäure oder Salzsäure wirken nicht bedeutend auf das Schwefelcyanbisulfhydrat.

Wird es in einer Retorte, die mit Vorlage und einem Ableitungsrohr verbunden ist, im Oelbade einer steigenden Wärme ausgesetzt, so fängt es an sich zu zersetzen, wenn das Bad + 125° erreicht hat. Dabei geht, unter Entwickelung einer höchst geringen Menge von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff über. Die Entwickelung von Schwefelwasserstoff dauert fort, bis die Temperatur ungefähr auf + 180° gestiegen ist, wo zugleich ein wenig von einem gelbweifsen Sublimat zum Vorschein gekommen ist. Der Rückstand ist dann eine zusammengeschmolzene Masse, die zum Theil eine braungelbe und zum

Theil eine hellgelbe Farbe hat. Wendet man dann offenes und stärkeres Feuer an, so kommt Schwefelammonium in grofser Menge hervor, in dem Retortenhalse setzt sich eine grofse Menge von einem Sublimat an, von dem wenig Schwefel und der Rest Ammonium-Sulfocarbonat ist. Während dieser letzten Periode scheidet sich eine grauschwarze Masse aus, die einer ziemlich starken Hitze widersteht, so dafs selbst nach schwachem Glühen der Retorte noch etwas davon zurückbleibt. Eine Entwickelung von Stickgas konnte ich dabei nicht beobachten.

Bringt man das Schwefelcyanbisulfhydrat in eine Spiritusflamme, so brennt Schwefel mit einer blauen Flamme davon weg, unter Ausscheidung eines braunschwarzen Körpers, der erst in stärkerer Hitze verschwindet.

Frägt man jetzt, durch welche Wirkung zwischen Ammoniumsulfocyanhydrat und Chlor das Schwefelcyanbisulfhydrat entsteht, so finden wir die Erklärung davon, wenn wir Rücksicht auf die Beschaffenheit der Flüssigkeit, aus der es durch Chlorwasser gefällt wird, nehmen. In derselben entsteht nämlich zugleich Schwefelcyanammonium und Chlorammonium, so dafs olglich höchst wahrscheinich die Wirkung darin besteht, dafs 2 At. Ammoniumsulfocyanhydrat $= C_4\ N_8\ S_6\ H_{20}$ mit 2 Cl geben: a) $N_2\ H_8\ Cl_2$, b) $N_2\ H_8 + C_2\ N_2\ S_2$ und c) $C_2\ N_2\ S_2 + H_4\ S_2$.

Inzwischen mufs hierbei bemerkt werden, dafs die Flüssigkeit nach dem Zusatz von Chlor sauer reagirt; aber wahrscheinlich hat diefs seinen Grund darin, dafs ein Theil von dem gebildeten Schwefelcyanbisulfhydrat durch die andern Stoffe in der Flüssigkeit aufgelöst erhalten (oder Salmiak zersetzt wird. D. Red.).

Wird es durch ein Eisenoxydsalz unter Zusatz einer freien Säure gebildet, so findet, wie sich von selbst versteht, nur der Unterschied statt, dafs 1 At. Sauerstoff die Bildung von Ammoniumoxyd bewirkt, welches sich mit der Säure vereinigt.

Mit mäfsig starker Salzsäure oder Schwefelsäure giebt eine

mäfsig starke Auflösung von Ammoniumsulfocyanhydrat (wie ich schon deutlicher in der obenangeführten Arbeit gezeigt habe) einen ölartigen schweren Körper, welcher $= C_2 N_2 S_2 H_2 + H_2 S$ oder Schwefelwasserstoff-Schwefelcyanwasserstoff ist. Von diesem Körper unterscheidet sich also der hier abgehandelte, weifse Körper in Rücksicht auf seine Zusammensetzungs-Verhältnisse dadurch, dafs er 1 At. Schwefel mehr enthält, und in Bezug auf seine Zusammensetzungsart dadurch, dafs das eine Glied in dem festen weifsen Körper Schwefelcyan und nicht, wie in dem ölartigen, Schwefelcyanwasserstoff ist.

Er ist aufserdem verschieden von allen mir bekannten und wohl bestimmten Verbindungen zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel, nicht nur durch seine Eigenschaften, sondern auch durch seine Zusammensetzung.

Diese sind nämlich, aufser der längst bekannten Schwefelblausäure, welche inzwischen bekanntlich nicht im freien und selbstständigen Zustande bekannt ist, folgende:

1) Die von Wöhler entdeckte, kürzlich von Woskresensky und zuletzt von Völckel*) genauer untersuchte Verbindung, welche *Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure* genannt worden ist und bei der Zersetzung der Schwefelcyanwasserstoffsäure entsteht, wenn diese durch Salzsäure aus Schwefelcyankalium in Freiheit gesetzt wird, und deren Zusammensetzung $= C_2 N_2 H_2 S_3$ ist, so dafs sie folglich 1 At. Schwefel mehr enthält, wie die Schwefelcyanwasserstoffsäure, und vielleicht einfach Schwefelcyansulfhydrat ist $= C_2 N_2 S_2 + H_2 S$. Sie stellt ein gelbes, krystallinisches Pulver dar, das auch in anderen Beziehungen von den oben beschriebenen verschieden ist.

2) Das rothe Schwefelwasserstoffcyan, welches ebenfalls von Wöhler entdeckt worden ist durch Zusammenleiten von

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLIII, 87.

Cyangas und Schwefelwasserstoffgas in Alkohol, und welches nach Völckel = $C_2 N_2 + 2H_2 S$ ist.

3) Das gelbe Schwefelwasserstoffcyan, das von Gay-Lussac durch directes Zusammenleiten von 2 Vol. Cyangas und 3 Vol. Schwefelwasserstoff entdeckt worden ist, und welches nach Völckel's Versuchen auch gebildet wird, wenn man die Gase in Alkohol in einem solchen Verhältnisse zusammenleitet, dafs Cyangas stets im Ueberschufs vorhanden ist. Die Zusammensetzung desselben, bestimmt nach den Quantitäten von Cyangas und Schwefelwasserstoffgas, aus denen es gebildet wird, ist = $C_4 N_4 + H_6 S_3$.

Der von Liebig entdeckte gelbe Körper, welcher erhalten wird, wenn man Chlor in eine Auflösung von Schwefelcyankalium leitet, und welchen derselbe für isolirtes Schwefelcyan hielt, gehört nicht hierher, da er in Folge von Parnell's und Völckel's Versuchen, aufser Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Wasserstoff, auch Sauerstoff enthält*).

Ueber den Bebeerubaum des brittischen Guiana;

von *Douglas Maclagan.*

(Vom Verfasser mitgetheilt.)

Etwa vor 3 Jahren erhielt ich von meinem Freunde Dr. Watt zu West Coast in Demerara Proben von der Rinde eines im brittischen Guiana einheimischen Baumes, welche nach Angaben des Hrn. Rodie, ehemaligen Wundarztes der königlichen

*) Ueber die Natur und Benennungsweise dieser sämmtlichen Verbindungen vergl. Berzelius Lehrbuch, 5te Aufl. Bd. I. p. 677, 829 und folg. und pag. 888. D. R.

Flotte, ein Pflanzenalkaloid enthalten und einigen Werth als Heilmittel gegen die intermittirenden Fieber dieser Colonie besitzen sollte. Hr. Rodie machte seine Entdeckung in einem Briefe bekannt, welchen er im Jahr 1834 veröffentlichte. Ich stellte einige Versuche mit der mir zugesendeten Rinde an; die Resultate indessen, zu welchen ich damals gelangte, schienen mir der Veröffentlichung nicht werth. Aus meinen Versuchen erhellte jedoch, dafs Hrn. Rodie's Angaben in so ferne richtig waren, als die Rinde einen bitteren Stoff enthielt, welcher alle Eigenschaften einer Pflanzenbasis besafs und fähig war, mit Säuren neutrale Verbindungen zu bilden. Mein kleiner Vorrath war indessen bald erschöpft und ich konnte nicht eher wieder an die Fortsetzung meiner Versuche denken, als bis ich im letzten Jahre durch die Güte des Dr. Watt ein Fafs Rinde und ebenso eine Sendung von Früchten des Baumes erhielt.

Die Rinde, welche ich seitdem aus verschiedenen Quellen bezogen habe, kommt in grofsen, flachen Stücken von einem bis zwei Fufs Länge und zwei bis sechs Zoll Breite vor. Sie ist etwa vier Linien dick, hart und rauhen, faserigen Bruchs. Sie besitzt eine dunkel zimmtbraune Farbe; der innere Theil der Rinde ist ziemlich zart, der äufsere mit einer graubraunen zersplitterten Epidermis bedeckt. Sie besitzt kein Aroma oder nur wenig, keinen scharfen oder beifsenden, aber einen lange anhaltend bitteren und zusammenziehenden Geschmack.

Die Frucht, welche mir zugesendet wurde, ist eine eiförmige Nufs mit schwacher Eindrückung. Das Pericarpium ist graubraun und eine halbe Linie dick, es ist spröde und aufsen ziemlich rauh, aufser rings um den Punkt, wo es mit dem Stiele verbunden ist; hier ist es zart und war wahrscheinlich in den Kelch eingesenkt. Die Cotyledonen sind flach erhaben und von der Gröfse und Gestalt einer Wallnufs. Die Schnittfläche derselben ist schwachgelb und wird an der Luft schnell braun. Der Saft hatte eine saure Reaction und war aufserordentlich

bitter. Ich vermuthe, dafs die mir zugesendeten Früchte noch unreif waren, wenigstens spricht ihr Ansehen, so wie der Umstand dafür, dafs der Samen nicht zum Aufgehen zu bringen war.

Die Pflanze, welche diese Producte liefert, ist mir immer noch unbekannt. Nachrichten zufolge, welche ich von meinem Correspondenten in Demarara erhalten habe, ist sie in der Colonie unter dem indianischen Namen *Bebeeru* bekannt, während sie von den holländischen Ansiedlern *Sipeeri* genannt wird, unter welchem Namen sie auch, wie Dr. Watt berichtet, von Schomburg gekannt seyn soll; ich war jedoch nicht im Stande, in dem Verzeichnifs der Pflanzen des brittischen Guiana, welche derselbe bis jetzt in dem Botanical Magazine veröffentlicht hat, etwas darüber zu finden.

Das Holz des Baumes ist Holzhändlern unter dem Namen *Greenheart* (Grünherz) wohlbekannt; ich erfahre, dafs jährlich mehrere Schiffsladungen für Zimmerleute und Schiffsbauer den Clyde heraufkommen. Dafs dieses Holz dem Baume angehört, welches die Bebeerurinde liefert, kann nicht bezweifelt werden, denn ich erhielt von Greenock Proben dieses Holzes, woran die Rinde noch festsafs, und ich fand die letztere identisch mit derjenigen, welche mir direct von Demerara gesendet worden war. Das Ansehen des Holzes rechtfertigt den englischen Namen. Es hat eine schwach gelblich grüne Farbe, ist hart und schwerer als Wasser; seine Dichtigkeit ist, wenn die Poren mit Luft angefüllt sind 1,080. Es läfst sich leicht poliren, ist dauerhaft und zum Bau von Schiffen und Dockthoren u. s. w. wohl geeignet; allein es ist schwierig zu bearbeiten und zersplittert leicht, wenn Bolzen durchgetrieben werden sollen.

Der Gebrauch des Holzes und das Ansehen der Rinde bezeichnen die Pflanze als einen grofsen Baum. Hr. Rodie beschreibt ihn als »eine herrliche Varietät des Lorbeers«; weiter besitze ich keine Nachricht über seine botanische Geschichte. Ich

sandte einige Exemplare der Frucht an Sir William Hooker und Dr. Lindley, welche ihn beide für eine lorbeerartige Pflanze erklärten. Der letztere betrachtete ihn als zum Genus *Ocotea* gehörig. Schomburg, welcher eine verwelkte Blüthe desselben sah, zählt ihn ebenfalls zu den Laurineen; nach seiner Meinung hat er einige Verwandtschaft zu dem Genus *Persea*. Ich mufs jedoch trotz dieser Auctoritäten bekennen, dafs ich mich in *Nees von Esenbecks Systema Laurinarum* vergeblich nach einem Geschlecht oder auch nur nach einer Unterabtheilung der Laurineen umgesehen habe, welche nur entfernt dem Charakter dieser Frucht entsprochen hätte.

Hr. Rodie, der Entdecker der Eigenschaften der Bebeerurinde, hat einige chemische Versuche mit derselben angestellt. Er bereitete (auf welche Weise wird nicht angegeben) eine Auflösung des schwefelsauren Salzes ihrer Basis. Ich erhielt eine Quantität dieser Auflösung; sie war offenbar noch mit fremden Stoffen verunreinigt. Hr. Rodie hatte auch Proben an einige chemische Fabrikanten in London, unter andern an die Hrn. Herring und Battley gesendet und später hatte Dr. Blair am Seehospital zu Georgstown in Demarara den Samen nach der Methode behandelt, welche die Londoner Pharmakopöe für die Darstellung des schwefelsauren Chinins vorschreibt. Keine dieser Untersuchungen scheint jedoch zu einem befriedigenden Resultate geführt zu haben. Man scheint zu ausschliefslich die Darstellung eines krystallisirbaren Salzes angestrebt zu haben, welche, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, nicht zu erreichen ist. Ich empfing von Dr. Blair Proben eines krystallinischen Stoffes, welchen er bei seinen Versuchen erhielt; allein sie waren nur Gyps mit anhängender organischer Materie. Ich überzeugte mich sehr bald, dafs weder die basische Materie, noch irgend eines ihrer Salze, im krystallisirten Zustande erhalten werden kann.

Ich kochte die Rinde mit Wasser aus, dem etwas Schwe-

felsäure zugesetzt worden war, gerade so wie bei der Gewinnung des schwefelsauren Chinins. Die auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit, welche sich schnell stark trübt, ward abgedampft. Beim Abkühlen setzte sich in reichlicher Menge eine hellbraune Materie ab, welche eine Art Gerbstoff ist; gleichzeitig fielen Gypskrystalle nieder. Nachdem diese abfiltrirt waren, entstand in der gelbgrün gefärbten Flüssigkeit durch Zusatz von Ammoniak ein dunkelgrauer Niederschlag. Dieser wurde auf einem Filter gesammelt, gewaschen und alsdann im Wasserbade getrocknet; da er während dieser Operation der Luft ausgesetzt ist, so färbt er sich durch die Veränderungen, welche der anhängende Gerbstoff erleidet, dunkel, bis er zuletzt eine beinah schwarze Farbe annimmt. Die dunkle Masse ward nunmehr in Wasser suspendirt und Schwefelsäure zur Auflösung der alkalischen Materie in geringem Ueberschusse zugesetzt; nach dem Behandeln mit thierischer Kohle besafs die filtrirte Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe und einen stark bitteren Geschmack. Durch Ammoniak ward daraus ein Niederschlag gefällt, welcher, gewaschen und getrocknet, beinah weifs erschien und sich an der Luft nicht entfernt mehr schwärzte. Dieser ist die alkalische Materie im Hydratzustande. Wird er in Alkohol gelöst, so bleiben nur einige braune Flocken zurück und man erhält eine lichtorangengelbe Lösung. Sie besitzt eine starke alkalische Reaction auf geröthetes Lackmuspapier und einen anhaltenden, intensivbitteren Geschmack. Die alkoholische Lösung hinterläfst beim Verdampfen eine glänzende, ganz und gar unkrystallinische Materie von dem Ansehen eines Harzes, welche in dünnen Schichten durchsichtig ist. Diese Masse, an manchen Stellen hellgelb, an anderen oranienbraun gefärbt, ist offenbar nicht homogen. Sie läfst sich in der That durch Aether in zwei verschiedene Materien zerlegen. Es ist zu diesem Behuf nöthig, dafs der Aether wasser- und alkoholfrei sey, der, dessen ich mich bediente, war über Kalihydrat rectificirt worden.

Der Aether löst bei weitem den gröfseren Theil der alkalischen Materie, da jedoch die Löslichkeit der Base in Aether nicht beträchtlich ist, so mufs die Behandlung ziemlich lange fortgesetzt werden; man darf nicht eher aufhören, als bis eine Probe des ätherischen Auszugs beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterläfst. Wenn der Aether abdestillirt wird, so bleibt eine stark alkalische, harzartige Substanz zurück, die man gröfserer Sicherheit wegen, nochmals durch Auflösen in Alkohol, Behandeln mit Thierkohle und Abdampfen reinigen sollte. Auf diese Weise dargestellt, ist sie durchaus homogenen Ansehens und im vollkommen trocknen Zustande von beinah canariengelber Farbe. In Masse ist sie undurchsichtig und bildet ein blafsgelbes Pulver; in dünnen Schichten abgedampft, ist sie klar und durchsichtig und trennt sich von der Abdampfschale in kleinen, glänzenden, gelben Schuppen.

Diejenige Menge, welche bei der Behandlung mit Aether zurückgeblieben ist, wird in Alkohol gelöst, mit Thierkohle behandelt und filtrirt. Beim Abdampfen der alkalischen Lösung erhält man rothbraune glänzende Schuppen, welche jedoch durchaus nicht krystallinisch sind. Diese Materie besitzt gleichfalls alle Eigenschaften einer Pflanzenbasis.

Dem ersten der genannten beiden Körper gebe ich den Namen *Bebeerin*, welcher ursprünglich von Hrn. Rodie gebraucht wurde; für den zweiten schlage ich provisorisch den Namen *Sipeerin* vor, von der in Demerara üblichen holländischen Bezeichnungsweise des Baumes abgeleitet.

Die Schwierigkeit, diese Producte rein zu erhalten, rührt von der Unfähigkeit derselben zu krystallisiren und der Gegenwart des Gerbstoffs her.

Dieselben Resultate erhielt ich auf einem anderen Wege, der etwas schneller zum Ziele führt, aber weniger ökonomisch ist. Man behandelt den ursprünglichen grauen Niederschlag mit Wasser, dem etwa 6 bis 7 pCt. kaustischen Kalis zugesetzt

sind; es bildet sich eine tief oranienrothe Flüssigkeit und die gröfsere Menge der Basen bleibt im Hydratzustande beinah weifs zurück. Man braucht nur noch in Alkohol zu lösen und auf die beschriebene Weise mit wasserfreiem Aether zu behandeln. Eine grofse Menge der alkalischen Materien bleibt hierbei mit dem Gerbstoff in der Kalilauge aufgelöst, kann jedoch, wiewohl unrein, durch Zusatz von Salmiak zur Flüssigkeit, wieder gewonnen werden.

Durchaus ähnliche Resultate wurden mit dem Samen erhalten, nur mufste die Methode des Ausziehens etwas modificirt werden. Da der Samen Stärke enthält, so wird kaltes Wasser am geeignetsten zur Erschöpfung desselben angewendet. Sie gelingt am besten durch Coliren; der Same mufs zu dem Ende nur grob zerstofsen seyn, weil sich sonst leicht eine dichte Schichte von stärkehaltiger Materie über dem Tuche ausbreitet, welche der Flüssigkeit den Durchgang versperrt. Man colirt so lange, bis das ablaufende Wasser nicht mehr bitter schmeckt. Alsdann concentrirt man die Flüssigkeit, wobei sich eine Quantität vegetabilischen Albumins, und eine beträchtliche Menge Gerbstoffs ausscheidet, begleitet von einer eigenthümlichen, rothbraunen Substanz, welche mit fetter Materie verbunden ist. Die kaltgewordene filtrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak versetzt, wodurch ein Niederschlag von blafsröthlicher Farbe entsteht, der sich beim Trocknen bräunt. Um die Basen zu erhalten, behandelt man diesen Niederschlag, solang er noch feucht ist, mit Kalilauge, dann mit Alkohol und Aether auf die oben beschriebene Weise.

Hieraus ergiebt sich, dafs in Rinde und Samen zwei Körper von basischer Natur enthalten sind, welche sich durch ihre Eigenschaften von einander unterscheiden. Es schien mir wahrscheinlich, dafs in einem Stoffe, so reich an alkalischen Materien, aufser Gerbstoff auch wohl eine Pflanzensäure enthalten

sey. Auf folgende Weise gelang es mir eine organische Säure daraus darzustellen.

Zu der concentrirten Mutterlauge, aus welcher, bei der Behandlung des Samens, die Basen sich ausgeschieden hatten, wurde salpetersaurer Baryt gesetzt. Es fiel ein reichlicher schmutziger Niederschlag, von welchem die braune Flüssigkeit mit kaltem Wasser abgespült wurde. Er wurde alsdann in siedendem, destillirtem Wasser gelöst und bis zum Erscheinen eines Krystallhäutchens auf der Oberfläche abgedampft. Man gewinnt die Krystalle am leichtesten, wenn man sie in dem Mafse, als sie sich bilden, abschöpft; nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren wird ein beinah farbloses Salz erhalten. Dieses kann auf die gewöhnliche Weise mit Schwefelsäure zersetzt werden. Darstellung eines Bleisalzes durch doppelte Zersetzung mit essigsaurem Bleioxyd und Zerlegung des gebildeten Niederschlags durch Schwefelwasserstoffsäure ist jedoch vorzuziehen. Die auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit wird zur Consistenz eines Syrups abgedampft und dann zum Krystallisiren über Schwefelsäure gestellt. Man gewinnt auf diese Art die Säure noch nicht ganz rein, sie ist gewöhnlich noch bräunlich gefärbt; durch Auflösen in Aether und nochmaliges Abdampfen im leeren Raume erhält man sie reiner. Es gelang mir sie in kleiner Menge in Gestalt einer weifsen, krystallinischen Masse von Wachsglanz zu erhalten. Die Darstellung ging jedoch nicht immer gleich gut von Statten, und die Ursache dieser Schwierigkeit ist mir selber noch nicht hinlänglich verständlich. Da die Charaktere dieser Säure mit keinen der bis jetzt bekannten übereinstimmen, so habe ich sie *Bebeerinsäure* genannt.

Die Eigenschaften der verschiedenen Substanzen mögen nun noch kurz im Einzelnen betrachtet werden.

Bebeerin. Die Darstellungs- und Reinigungsweise desselben ist bereits beschrieben worden. Es ist durchaus nicht krystallinisch. Die alkoholische Lösung besitzt eine stark alkalische

Reaction auf geröthetes Lackmuspapier. Sein Geschmack ist stark und nachhaltig bitter, mit einem geringen, harzartigen Beigeschmack; ein entsprechender Geruch entwickelt sich, wenn man es in schwefelsäurehaltigem Wasser auflöst. Dieser scheint nicht von irgend einer Verunreinigung herzurühren, sondern der Substanz eigenthümlich anzugehören. Bebeerin löst sich in seinem fünffachen Gewicht absoluten Alkohols, auch Weingeist löst es mit grofser Leichtigkeit. Aether nimmt den 13ten Theil seines Gewichtes auf. Wasser löst es nur in sehr geringer Menge auf; von siedendem werden 1766, von kaltem 6650 Th. erfordert.

Es ist unmöglich, die chemische Reinheit dieses Körpers ohne Elementaranalyse darzuthun; indessen spricht hierfür die Gleichförmigkeit der Producte, welche ich bei vielen verschiedenen Versuchen, nach abweichenden Methoden, sowohl aus der Rinde, als dem Samen erhalten habe. Ein unglücklicher Zufall, der sich in meinem Laboratorium ereignete, beraubte mich beinah des ganzen Vorrathes, welchen ich für die Analyse dargestellt hatte. Ich bin daher bis jetzt nur im Stande gewesen, die Reinheit des *Bebeerins* durch Atomgewichtsbestimmungen zu prüfen. Das Ergebnifs war, soweit eine solche Prüfung ausreicht, ein befriedigendes.

Bei der Analyse des bei 116° getrockneten schwefelsauren Salzes ergab sich, dafs es in 100 Th. besteht aus 86,39 Th. Bebeerin und 13,61 Schwefelsäure, woraus sich, vorausgesetzt, dafs das Salz gleiche Atome der Bestandtheile enthält, das Atomgewicht der Base zu 254,536 (Wasserstoff = 1) oder 3181,19 (Sauerstoff = 100) berehnet.

Bei einem zweiten Versuche absorbirten 0,1995 trocknen Bebeerins 0,0295 trocknen Chlorwasserstoffsäuregases, was für 100 Th. 87,56 Th. Bebeerin und 12,44 Th. Chlorwasserstoffsäure entspricht. Das aus diesen Versuchszahlen abgeleitete Atomgewicht ist 256,506 oder 3203,47. Beide Bestimmungen nähern

sich einander so sehr, dafs der Unterschied auf Beobachtungsfehler geschoben werden kann.

Die Verbindung von Salzsäuregas und Bebeerin erfolgt sehr schnell und ohne Schmelzung. Das auf diese Weise gebildete Salz löst sich mit gelber Farbe im Wasser. Beim Abdampfen erhält man es in Gestalt gelber, durchsichtiger Schuppen. Ebenso löslich ist das schwefelsaure Salz, es hat eine hellgelbe Farbe und ein glänzendes Ansehen, wie die Salzsäureverbindung; beide sind stark und nachhaltig bitter mit adstringirendem Beigeschmack. Ich habe auch ein essigsaures Salz dargestellt von demselben Ansehen, wie die übrigen.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Bebeerin ist eigenthümlich. Ich beobachtete dieselbe, als ich bei meinen Versuchen, des Alkaloid zu reinigen, auch gelegentlich die Methode in Anwendung brachte, deren sich Couerbe bei dem Veratrin bediente, indem er mit Salpetersäure einen eigenthümlichen, harzartigen Stoff niederschlug (Ann. de Chim. et de Phys. T. LII.). Ich fand, dafs durch Zusatz von Salpetersäure zu einer kalten, verdünnten Auflösung von Bebeerin in Schwefelsäure, der gröfsere Theil der Basis in einem veränderten Zustand niedergeschlagen wurde. Noch mehr wird es verändert, wenn man es mit verdünnter Salpetersäure zum Sieden erhitzt. Auf diese Weise wird es vollständig unter Entwicklung von salpetriger Säure in eine gelbe, pulverförmige Substanz verwandelt, welche sich schwierig in kaltem, leicht in heifsem Wasser löst, und, soweit ich sie untersucht habe, in vieler Hinsicht der Picrinsalpetersäure gleicht.

Sipeerin. Diesen basischen Körper, welcher in Aether unlöslich ist, hab' ich in zu kleiner Menge erhalten, um mehr, als seine Haupteigenschaften, angeben zu können.

Die alkoholische Lösung liefert beim Verdampfen eine dunkelrothbraune, durchsichtige, harzartige Masse, welche beim Ablösen von der Schale dünne Schuppen bildet, ohne das ge-

geringste Zeichen von Krystallisation. Sie löst sich leicht in Alkohol und Weingeist, sehr wenig in Wasser. Diese Basis verbindet sich mit den Säuren und neutralisirt sie: es entstehen Salze von olivenbrauner Farbe, welche sich, wie die Bebeerinsalze, in dünnen, glänzenden Schuppen von der Schale lösen, die man für Krystalle halten könnte. Obgleich ich sie nicht weiter untersucht habe, so lassen mich doch ihr Ansehen und ihre allgemeinen Eigenschaften sie für einen eigenthümlichen Körper halten.

Bebeerinsäure. Die reine Säure ist weifs und krystallinisch. Sie zerfliefst sehr schnell zu einer syrupartigen Flüssigkeit, besonders in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre. Bei 150° schmilzt sie und einige Grade über 200° sublimirt sie dem Anschein nach unverändert und verdichtet sich in nadelförmigen Büscheln. Baryt-, Kalk- und Bittererdesalz sind nur wenig in Wasser löslich; Kali und Natronsalz sind zerfliefslich und auflöslich in rectificirtem Weingeist, das Bleisalz löst sich selbst in siedendem Wasser nur wenig auf.

Der Gerbstoff der Bebeerurinde hat in sofern meine Aufmerksamkeit auf sich gezogen, als er seinen allgemeinen Charakteren nach in hohem Grade derjenigen Abart gleicht, welche in der Chinarinde vorkommt. Mit Eisenoxydsalzen nimmt er eine grüne Farbe an. Durch Liegen an der Luft wird er nur langsam verändert und in Wasser löslich; es bildet sich hierbei ein Niederschlag, der die Eigenschaften des wohlbekannten Chinaroths besitzt.

Aufser diesen wichtigeren Bestandtheilen enthält die Rinde eine braune, harzartige Materie, Gummi, Holzfaser und eine grofse Menge von Kalksalzen. In der Rinde habe ich keine Stärke gefunden.

Der Same enthält ein wenig Zucker, eine reichliche Menge Stärke, ferner eine rothe, fette Materie, welche, hartnäckig an den gefällten Basen haftend, denselben einen Stich ins Rothe giebt.

Die Zusammensetzung der Rinde und des Samens ergiebt sich aus folgender Analyse:

	Rinde.	Same*).
Basen (nicht ganz rein)	2,56	2,20
Gerbstoff und harzartige Materie	2,53	4,04
Lösliche Materie (Gummi, Zucker und Salze)	4,34	9,40
Stärke		53,51
Holzfaser und vegetabil. Albumin	62,92	11,24
Asche (hauptsächlich Kalksalze)	7,13	0,31
Wasser	14,07	18,13
Verlust	6,45	1,17
	100,00	100,00.

Das Interesse, welches der Bebeerubaum uns darbietet, knüpft sich weniger an die neuen Glieder, welche er der bereits furchtbaren Liste organischer Basen und Säuren zugesellt, als vielmehr an die Angaben, welche wir Hrn. Rodie hinsichtlich seiner fieberheilenden Kräfte verdanken.

In seinem gedruckten Briefe behauptet derselbe, dafs eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Bebeerin, bei Wechselfiebern angewendet, in hohem Grade die Eigenschaften des Chinins besitze, während es weniger geneigt sey, Andrang nach dem Kopfe oder Reiz im Magen zu bewirken. Er sagt weiter: »Wir sehen, dafs die fieberheilende Kraft des Chinins im Verhältnifs zum Cinchonin in demselben Grade wächst, als ersteres weniger krystallisirbar ist, als letzteres; schliefst man der Analogie gemäfs, so sollte man erwarten, dafs das noch weniger krystallinische Bebeerin noch energischere Heilkräfte besitzen müsse. Die Erfahrung scheint diesen Schlufs zu bestätigen.«

*) Der Same, den ich analysirte, war während des Aufbewahrens stark getrocknet.

Ich bin nichts weniger, als geneigt, den Analogieschlüssen des Hrn. Rodie beizupflichten, obgleich sie auch von Sir Andreas Halliday in einer kurzen Notiz über Hrn. Rodie's Entdeckung gebilligt werden (Edinburgh Medical and Surgical Journal. Vol. XLIV). Ebenso wenig theile ich die sanguinische Hoffnung, dafs das neue Alkaloid wohl jemals das schwefelsaure Chinin als Heilmittel gegen das Wechselfieber ersetzen werde. Gleichzeitig jedoch glaub' ich im Besitze hinlänglicher Beiweise zu seyn, dafs Bebeerin in hohem Grade mit antiperiodischen Eigenschaften begabt ist, und es scheint mir, dafs es immerhin ein Surrogat für Chinin abgeben kann, wenn dasselbe theuer oder nur schwierig zu erhalten ist, zumal der Bebeerubaum eine beträchtliche Gröfse besitzt, und in einer unserer eigenen Colonien einheimisch ist.

Eine Hauptaufgabe, welche ich bei meinen Versuchen beständig im Auge hatte, war eine gute Darstellungsmethode für die Salze der Alkaloide. Die Resultate, welche ich bereits erhalten habe, ermuthigen mich zu neuen Proben. Es wäre unnütz, in das Detail der mannichfachen Versuche einzugehen, welche ich angestellt habe, um meinen Zweck zu erreichen und namentlich um die Anwendung von Alkohol entbehrlich zu machen, welche in Grofsbrittanien zum wenigsten die Darstellung beträchtlich vertheuern würde. Durch die eifrige Unterstützung des Hrn. Brown, Vorstehers der chemischen Fabrik des Hrn. J. F. Macfarlane in Edinburg, bin ich im Stande gewesen, durch Modificirung einer in der Edinburger Pharmakopöe für die Gewinnung des Chininsulfates angegebenen Methode, ein ziemlich reines schwefelsaures Salz der beiden Alkaloide zu erhalten, welchem gleichwohl noch Spuren von Gerbstoff anhingen. Die reichlichste Menge, welche bei einer Operation erhalten wurde, war zwei und ein halb Unzen des gemischten schwefelsauren Salzes aus zehn Pfund Rinde. Bei

meinen eigenen Versuchen hab' ich ebenfalls durchschnittlich dieselbe Menge oder ein wenig mehr erhalten.

Die gelbe China-Rinde liefert in der Regel durchschnittlich zwei und ein halb bis drei Procent krystallisirten schwefelsauren Chinins; hiermit verglichen ist die Ergiebigkeit der Bebeerurinde viel geringer, indem sie im höchsten Falle ein bis anderthalb Procente schwefelsaurer Salze liefert, ich zweifele jedoch nicht, dafs durch eine Vervollkommnung des Verfahrens die Ergiebigkeit gesteigert werden kann, denn ich habe durch spätere Versuche gefunden, dafs eine beträchtliche Menge der Alkaloide verloren geht, welche nach der Fällung in der Mutterlauge aufgelöst bleibt. Ferner mufs auch in Betracht gezogen werden, dafs schwefelsaures Chinin 16 pCt. Krystallwasser enthält, während die Salze der Bebeerubasen wasserfrei sind, oder wenigstens nur eine geringe Menge hygroskopischer Feuchtigkeit enthalten.

Es ist ganz unmöglich zu ermessen, in wie weit diese Substanzen hinsichtlich ihrer Wohlfeilheit den Erwartungen meiner Correspondenten in Demerara entsprechen werden, ehe wir den Preis kennen, zu welchem die Rinde zu kaufen ist. Es scheint mir nicht unwahrscheinlich, dafs man das Pfund für einen Schilling erhalten wird, wenn man erwägt, »dafs,« wie Sir Andreas Halliday auf Hrn. Rodie's Angabe hin bemerkt, »der Baum gegenwärtig nur seines Holzes wegen gefällt wird und Tausende von Tonnen Rinde jährlich zerstört werden.« Ich besitze Exemplare der Rinde, welche als Abfall von einem Schiffszimmerhof entfernt wurden. Nimmt man den eben erwähnten Preis an, der eher zu hoch als zu niedrig angeschlagen ist, so liefse sich, selbst wenn nicht mehr als ein bis ein und ein halb Procente gewonnen werden können, die Unze zu 6 Schilling darstellen; dieser Preis würde sich natürlich noch beträchtlich verringern, wenn man die Ergiebigkeit der Rinde steigern, oder ihren Preis vermindern könnte. Im Augenblicke kostet die Unze

schwefelsaures Chinin 7 Schilling und 6 Pence, also nur wenig mehr als der Berechnung zu Folge die Bebeerubasen, aber noch vor kurzer Zeit war in Folge von Verfügungen der Regierungen Südamericas bezüglich der Chinarinde, der Preis des schwefelsauren Chinins auf 11—12 Schilling gestiegen; unter solchen Umständen wäre das Bebeerin ein nützliches Ersatzmittel.

Was das Ergiebigkeitsverhältnifs zwischen Rinde und Samen anlangt, so trage ich kein Bedenken, ersterer in jeder Beziehung, sowohl hinsichtlich der Menge, als auch hinsichtlich der Reinheit des Productes, den entschiedensten Vorzug zu geben. Diefs ist besonders der Schwierigkeit beizumessen, die erwähnte rothe, feltige Materie durch einen in der Fabrication ausführbaren Procefs zu entfernen.

Ohne auf die antiperiodischen Eigenschaften des Bebeerins im Augenblicke näher einzugehen, will ich hier nur bemerken, dafs ich eine kleine Menge des schwefelsauren Salzes, welches Hr. Brown dargestellt hatte, meinem Freunde Dr. Watt zusendete, welcher mir die Details einiger Fälle mittheilte, in welchen er es mit entschiedenem Erfolge gegen Wechselfieber anwendete. Ich selbst habe ebenfalls Gelegenheit gehabt, das Bebeerin in drei Fällen des kalten Fiebers anzuwenden; in allen liefs die Krankheit schnell und vollständig nach. Ebenso hab' ich es bei periodischem Kopfweh versucht; der Erfolg war der Art, dafs seine Wirksamkeit als antiperiodisches Heilmittel aufser allem Zweifel liegt. Wir Beide, Dr. Watt und ich, gaben es in denselben Dosen, in welchen schwefelsaures Chinin angewendet worden wäre.

Vor einiger Zeit wurde unter dem Namen: »Warburg's Vegetable Fever Drops« ein Geheimmittel ausgeboten, welches man absurder Weise als eine Universalmedicin gegen alle Fieber anpriefs. Man fand auch in der That, dafs es mit antiperiodischer Heilkraft begabt sey und Dr. Gergens in Wiesbaden benachrichtigte mich, dafs er und andere praktische

Aerzte in Deutschland es mit Erfolg angewendet hätten. Nachdem, was wir über diese Substanz in Erfahrung gebracht hatten, vermutheten wir beide, Dr. Watt und ich, dafs Warburgs Fiebertropfen ein Product des Bebeerubaumes seyn möchten; chemische Untersuchung hat mich in dieser Meinung bestärkt. Durch Verdampfen der alkoholischen Flüssigkeit und Behandlung des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure wurde eine Lösung erhalten, welche mit Ammoniak einen röthlichen, beim Trocknen dunkler werdenden Niederschlag gab, aus dem sich durch Aether Bebeerin mit seinen charakteristischen Eigenschaften ausziehen liefs. Ich schliefse aus der Farbe des Niederschlages, dafs die Flüssigkeit eine Tinctur des Samens ist. Sie enthält nur sehr wenig von dem Alkaloid, dagegen eine reichliche Menge gelben Farbstoffs und anderer Ingredientien, die ich nicht weiter untersuchte.

Ich fühle, dafs diese Abhandlung einiger Entschuldigung bedarf, da ihr genauere Angaben bezüglich der elementaren Zusammensetzung und der Constitution der Alkaloide fehlen, welche ihr allein, vom chemischen Standpunkt aus betrachtet, Interesse verleihen können. Diese Untersuchungen hoffe ich im Laufe des Sommers machen zu können. Mittlerweile war ich begierig, die Resultate, die ich bereits erhalten hatte, bekannt zu machen, da es in meiner Absicht liegt, das schwefelsaure Salz der Alkaloide in gröfserer Menge darstellen zu lassen, damit man seine Heilkräfte auf eine unzweideutige Weise prüfen könne. Sollten sich die gehegten Erwartungen erfüllen, so hätte sich der ursprüngliche Entdecker, Hr. Rodie, wohlbegründete Ansprüche auf unsere Dankbarkeit erworben.

Ueber die Wermuthsäure;

von *Constantin Zwenger.*

Nach Braconnot soll in der Wermuthpflanze (Artemisia Absynthium L.) eine eigene, unkrystallisirbare, zerfliefsliche Säure, deren Ammoniaksalz in vierseitigen Prismen krystallisire, enthalten seyn. Sie ist von ihm Wermuthsäure genannt worden.

Um diese Säure rein darzustellen, setzt man zu dem Decoct der Wermuthpflanze (Stengel, Blätter, Blüthen) eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd im Ueberschufs, es entsteht ein schmutziggelber voluminöser Niederschlag; die darüberstehende Flüssigkeit enthält noch Bleisalz aufgelöst, welches in freier Säure leicht löslich ist; man neutralisirt defswegen so lange mit Ammoniak, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt. Die gut ausgewaschene Bleiverbindung übergiefst man mit dem drei- bis vierfachen Volumen Wasser und zersetzt sie mit Schwefelwasserstoff; es ist hierbei nothwendig, dafs der Ballon mit dem Bleisalz stets auf einer Temperatur von 60—70° Cel. erhalten werde, wenn die Zersetzung vollständig und leicht vor sich gehen soll. Die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit schlägt man nochmals mit essigsaurem Bleioxyd nieder und zersetzt den erhaltenen Niederschlag auf dieselbe Weise. Das Filtrat wird sodann zur Syrupsconsistenz eingedampft und der Rückstand so lange mit warmem Aether ausgezogen, als derselbe noch sauer reagirt. Den Aether destillirt man ab und übergiefst die rückständige schwarzbraune Masse mit Wasser, es wird dadurch ein saures Harz gefällt, welches sich nach kurzer Zeit fest an die Wände des Gefäfses legt; dieses Harz ist das sogenannte Wermuthbitter. Die wäfsrige gelbgefärbte Auflösung giebt eingedampft Krystalle, die durch Pressen zwischen Fliefs-

papier und mehrmaliges Umkrystallisiren nur schwer gereinigt werden können. Da die Säure flüchtig ist, so erreicht man viel besser seinen Zweck, wenn man den Rückstand der trocknen Destillation unterwirft, das empyreumatische Oel, welche zugleich mit übergeht, läfst sich gröfstentheils durch Zusatz von Wasser abscheiden. Die Krystalle, die man auf diese Weise gewinnt, lassen sich leichter reinigen. Später, als ich die Natur dieser Säure mehr erkannte, reinigte ich sie durch Salpetersäure. Die Quantität, die man so erhält, ist sehr gering, nach einer ungefähren Bestimmung gaben vierzig Pfund trockener Wermuthpflanze kaum einen Gramm reiner Säure.

Die reine Wermuthsäure hat einen sauren, jedoch eigenthümlichen Geschmack, ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt in farblosen Blättchen, mitunter auch in prismatischen Nadeln; sie ist ohne Rükstand sublimirbar, die Dämpfe reizen stark zum Husten, durch Chor und Salpetersäure erleidet sie keine Veränderung. Die Auflösungen von Blei- und Silbersalzen fällen die mit Ammoniak neutralisirte Säure weifs, mit Eisenchlorid erhält man einen braunrothen Niederschlag, Chlorbarium, Chlorcalcium und Mangansalze bewirken keine Fällung.

I 0,1725 Gr. bei 100° Cel. getrockneter Säure gaben 0,084 Wasser und 0,255 Kohlensäure.

II 0,3335 Gr. Säure gaben 0,155 Wasser und 0,4923 Kohlensäure.

Diefs giebt in 100 Th.:

	I.	II.
Kohlenstoff	40,650	40,591
Wasserstoff	5,409	5,151
Sauerstoff	53,941	54,258
	100,000	100,00.

Dieses entspricht folgender Formel:

		In 100 Theilen.	
4 At.	Kohlenstoff	303,416*)	— 40,955
6 »	Wasserstoff	37,438	— 5,053
4 »	Sauerstoff	400,000	— 53,992
		740,854	100,000.

0,192 Gr. Silbersalz, dargestellt aus wermuthsaurem Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd, hinterliefsen nach dem Verbrennen 0,124 Silber.

Dieses entspricht in 100 Theilen:

Silberoxyd	69,35
Säure	30,65
	100,00

und es ergiebt sich hieraus für das Mischungsgewicht die Zahl 641,27.

0,468 Gr. Bleisalz, dargestellt durch Zusatz von Wermuthsäure zu essigsaurem Bleioxyd, hinterliefsen nach dem Verbrennen 0,1625 Blei und 0,149 Bleioxyd.

Dieses giebt in 100 Theilen:

Bleioxyd	69,25
Säure	30,75
	100,00

und für das Mischungsgewicht die Zahl 619,2.

I 0,3715 Gr. bei 100° Cel. getrockneten Silbersalzes gaben 0,0465 Wasser und 0,191 Kohlensäure.

II 0,5265 Gr. Silbersalz gaben 0,073 Wasser und 0,284 Kohlensäure.

Diese Zahlen entsprechen in Procenten:

	I.	II.
Kohlenstoff	14,137	14,833
Wasserstoff	1,390	1,540
Sauerstoff	15,123	14,277
Silberoxyd	69,350	69,350
	100,000	100,000.

*) Das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 75,85.

Dieses entspricht folgender Formel:

			In 100 Theilen:
4 At.	Kohlenstoff	303,416 —	14,587
4 »	Wasserstoff	24,959 —	1,200
3 »	Sauerstoff	300,000 —	14,423
1 »	Silberoxyd	1451,610 —	69,790
		2079,985	100,00.

Die Formel für die Säure ist demnach $C_4 H_4 O_3 + aq.$ und das berechnete Aequivalent für die wasserfreie Säure = 627,37. —

Die gefundenen Zahlen sowohl als die Reactionen dieser Säure stimmen so genau mit denen der Bernsteinsäure überein, dafs über deren Identität kein Zweifel herrschen kann.

Die Bernsteinsäure ist im Wermuth an Kali gebunden. Behandelt man den Wermuthextract direct mit Aether, so erhält man keine Bernsteinsäure, unterwirft man ihn aber der trockenen Destillation, so läfst sich unter den Destillationsproducten unverkennbar Bernsteinsäure nachweisen, es scheint demnach, dafs die Bernsteinsäure im Wermuth als saures bernsteinsaures Kali enthalten sey, weil saures bernsteinsaures Kali die Eigenschaft besitzt, bei der trockenen Destillation einen Theil seiner Säure unverändert abzugeben.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs aufser dem Wermuth auch noch andere Pflanzen Bernsteinsäure enthalten, und diefs Vorkommen der Bernsteinsäure dürfte vielleicht geeignet seyn, über die Bildung des Bernsteins einigen Aufschlufs zu geben.

Das Wermuthbitter, dessen chemische Eigenschaften ich im Augenblick näher studire, soll nach Mein weifs und krystallinisch erhalten werden können; betrachtet man die Darstellungsweise, die derselbe vorschreibt, so erleidet es wohl keinen Zweifel, dafs er statt Wermuthbitter Bernsteinsäure erhalten hat, die durch etwas Wermuthbitter verunreinigt, ihn zu diesem Irrthum veranlafste.

Die Fettbildung im Thierkörper;

von *Just. Liebig.*

In dem Band VIII der Annales de chimie et physique, neue Reihe S. 112 haben die Herren Dumas, Boussingault und Payen die Meinungen zusammengestellt, zu denen sie über den Ursprung des Fettes im Thierkörper gelangt sind und meine Ansichten damit verglichen. Ein neuer Vorfall veranlafst mich, diesen Gegenstand nochmals zur Sprache zu bringen und die mir unterlegten irrigen Voraussetzungen und falschen Schlüsse zu berichtigen, obwohl ich ganz entschlossen war, diesen Streit, der in der Art und Weise, wie er geführt wurde, kein Resultat liefern konnte, nicht wieder aufzunehmen. Ich will hier zuerst, in treuer Uebersetzung, die Stellen geben, worin die Herren Dumas, Boussingault und Payen mich widerlegt zu haben glauben, und meine Berichtigungen folgen lassen.

„„Die Frage, welche den Gegenstand dieser Abhandlung ausmacht, gab in letzter Zeit Veranlassung zu lebhafter Besprechung in Folge der Meinungsverschiedenheit, die sich zwischen uns und Herrn Liebig erhob. Bis jetzt haben wir alle Ursache, unsere Meinung als die den Thatsachen am nächsten entsprechende zu betrachten, was man verstehen wird, wenn man die folgende Zusammenstellung der von Hrn. Liebig vorangestellten Argumente durchgeht.

1) Wir haben behauptet (avancé), dafs die Kräuter, das Futter und im Allgemeinen die Nahrung der Grasfresser, fette Materien in bemerklicher Menge (de quelque importance) enthalten. Herr Liebig, welcher das Gegentheil angenommen hatte, scheint jetzt über diesen Punkt einig mit uns zu seyn.

2) Wir haben gesagt, dafs der Meis, der so günstig für das Fettmachen des Geflügels ist, 7—9 pCt. eines fixen Oels enthält. Herr Liebig, der anfänglich angenommen hatte dafs der Meis

noch nicht $^1/_{1000}$ Oel enthalte, hat später beinahe so viel wie wir darin gefunden.

3) Als Grundsatz betrachtet Hr. Liebig die grasfressenden Thiere als die eigentlichen Fetterzeuger. Er citirt als Beispiel dieser Art die Wallfische und Meerschweine und fragt sich, ob ihnen die Seepflanzen die ungeheueren Mengen Fett hätten liefern können, welche der Körper dieser Cetaceen enthält. Alle Naturforscher wissen aber, dafs diese Thiere Fleischfresser sind, was beweifst, dafs die Ansammlung von Fett nicht ausschliefslich an vegetabilische Nahrung gebunden ist.

4) Hr. Liebig betrachtet das Wachs als unfähig, fette Säuren zu liefern und er zog daraus den Schlufs, dafs wir Unrecht hatten, das Wachs als den möglichen Ausgangspunkt der thierischen Fette anzusehen. Herr Lewy hat gezeigt, dafs das Wachs leicht in Talgsäure und Margarinsäure umgewandelt wird, und Herr Gerhardt hat bewiesen, dafs diese Substanz mit Salpetersäure genau die nämlichen Producte giebt, wie die andern fetten Körper.

5) Hr. Liebig nahm an, dafs das Fett der Grasfresser sich auf Kosten des Fibrins, Albumins, Caseïns, des Gummis, d. h. aus allen Bestandtheilen ihres Blutes oder ihrer Nahrung erzeugen kann. Wir glauben, dafs er diese Meinung aufgegeben hat.

6) Hr. Liebig betrachtete den Zucker und die Stärke für fähig, sich durch ein Austreten von Sauerstoff in ein neutrales Fett zu verwandeln. Wir können diese Meinung nicht theilen, und wenn der Zucker ein Rolle spielt in der Fettbildung, so kann diefs, nach uns, nur insofern geschehen, als er zur Erzeugung *von fetten Säuren* dient, ähnlich wie aus ihm Phocensäure in dem Kartoffelfuselöl entsteht.

7) Hr. Liebig, in Folge der Discussion, betrachtet jetzt den Zucker als die Hauptquelle von Fettsubstanz in den Grasfressern und er setzt voraus, dafs sie aus diesem Zucker *neu-*

trales Fett erzeugen. Wir nehmen im Gegentheil an, dafs sich der Zucker nur in den Pflanzen in Fett verwandelt, welche mit diesem Zucker nur die fetten Säuren machen, die in ihrem Futter enthalten sind.

8) Endlich hatte Hr. Liebig zu beweisen gesucht, indem er die Versuche von Einem von uns, die einen andern Zweck hatten, combinirte, dafs die Bildung der Butter unabhängig sey von den in der Nahrung enthaltenen fetten Substanzen. Die directe Erfahrung, die wir oben angeführt haben, beweifst das Gegentheil.

Alles zusammengenommen haben wir also bewiesen, dafs die fetten Substanzen in der Nahrung der Grasfresser ganz nach der Ansicht der Hrn. Tiedemann und Gmelin eine wichtige Rolle in den Erscheinungen der Fettbildung und der Bildung der Butter in der Milch spielen. Wir glauben bewiesen zu haben, dafs das Fibrin, Albumin, Caseïn keine Art von Antheil in diesen Erscheinungen nehmen. Es bleibt zu wissen übrig, ob unter einigen Umständen der Zucker eine Rolle übernimmt, nicht aber, indem er Sauerstoff verliert, sondern durch die Wirkung einer Gährung und durch die Erzeugung gewisser fetten Säuren; bis jetzt sehen wir in den Erfahrungen der Landwirthe Nichts, was diese Mitwirkung rechtfertigt.

Aus dem Gesichtspunkte der allgemeinen Physiologie haben wir nichts gefunden, was uns veranlassen könnte, anzunehmen, dafs die fetten Substanzen sich in dem Blute der Grasfresser in Folge einer unvollkommnen Verbrennung der Nahrungsmittel bilden, wie Hr. Liebig meint, welcher die Fettbildung als das Resultat einer unvollkommenen Respiration, verbunden mit irgend einem Ueberschufs von Nahrung ansieht. Für uns scheint die unumgängliche Bedingung des Fettwerdens die Zufuhr von Fett oder von Stoffen zu seyn, die im Darmkanal Fett abgeben. Wenn für die Vollendung der Erscheinung es nöthig erscheint, dafs die Respiration verlangsamt und beschränkt ist, so ist es

defswegen, damit die fetten Substanzen nicht verbrannt werden und nicht um ihre Bildung zu bedingen.

Die Erfahrung wird uns lehren, ob die Bildung des Fettes der des Chylus, wie wir glauben, vorausgeht, oder ob sie, wie Hr. Liebig annimmt, vor sich geht, nachdem der Chylus ins Blut übergegangen ist, in Folge einer unvollkommenen und gehinderten Respiration, einer unvollkommenen Sauerstoffung des Blutes. Diefs ist als Endurtheil der wahre Ausdruck beider Systeme; die Zukunft wird Richter darüber seyn.«

In dem Obigen sind nun eben so viele Irrthümer, Unwahrheiten und falsche Unterlegungen wie Worte, und es bedarf einer Appellation an die Zukunft nicht, um diefs auf die überzeugendste Weise darzuthun.

Ich bemerke zuvörderst zu 1) in Beziehung auf die Gegenwart von fetten oder von in Aether löslichen Stoffen in Kräutern, Wurzeln oder Samen, dafs Tausende von Analysen von Pflanzen, Pflanzentheilen und Pflanzenextracten, von Samen, Wurzeln und Kräutern vorliegen, in denen unter dem Namen von Blattgrün, Wachs, Harz und Fett, die durch Aether daraus ausgezogenen Materien aufgeführt sind.

Ich halte es für durchaus unmöglich, dafs irgend ein Chemiker, diesen Thatsachen gegenüber, die Meinung die mir unterlegt wird, hegen oder gar aussprechen konnte, dafs in den Kräutern oder dem Futter der Thiere diese in Aether löslichen Substanzen fehlen sollen; es konnte mir nicht in den Sinn kommen, das Gegentheil von einer Ansicht zu behaupten, die in dem Munde der Hrn. D., B. und P. nichts anders war, als der Ausdruck einer unläugbaren, wohlbekannten Thatsache, deren Entdeckung ihnen gar nicht angehört.

Ad 2) In Beziehung auf den Mais waren mir nur die Analysen von Gorham und Lespes bekannt, in denen kein Fett oder kein in Aether löslicher Bestandtheil aufgeführt ist. Mir zuzutrauen, dafs mir bei der Untersuchung eines Samens,

der in 1000 Theilen 70 bis 90 Theile Oel enthält, dieser Oelgehalt entgehen könne, scheint mir die Leichtgläubigkeit etwas zu weit getrieben zu seyn. Die Wahrheit ist, dafs der Mais ein fettes Oel enthält, dessen Menge übrigens auf die Hälfte von derjenigen Quantität herabgesetzt werden mufs, welche die Hrn. D., B. und P. darin gefunden haben wollen.

Ad 3 und 5 mufs ich hier des Vorfalls erwähnen, auf den ich im Eingange angespielt habe, er ist in der That Veranlassung gewesen, auf den Streit über die Fettbildung nochmals in diesen Annalen zurückzukommen.

Im Maiheft der Annales de chimie, also vor etwa sechs Monaten, las ich zu meinem grofsen Erstaunen die sonderbare Ansicht, die mir in Beziehung auf die Nahrung der Wallfische und Meerschweine, so wie über die Rolle unterlegt wurde, welche das Fibrin, Albumin und Caseïn in dem Fettbildungsprocesse spiele; es schien mir weder würdig noch angemessen, mich auf eine Zurechtweisung weiter einzulassen, da ich die Erfahrung gemacht hatte, dafs die bei der Akademie in Paris versuchten Erläuterungen und Berichtigungen nur zu neuen falschen Unterlegungen geführt haben, die sich, sobald der gute Wille zum Verständnifs fehlt, ohne persönliches Entgegentreten nicht verhindern lassen.

In Folge einer Mittheilung über die Bildung des Wachses bei den Bienen erhob sich in der Sitzung der Akademie vom 18. Sept. eine Discussion, an welcher Hr. Milne Edwards Antheil nahm. Derselbe bediente sich in einer Gegenrede folgender Phrase: „*Nichts in der Wissenschaft scheint mir demnach zu der Meinung zu berechtigen, mit Hrn. Liebig zu glauben, dafs das Fibrin in Fett übergehen könne.*“

Diese Phrase schien mir ein Beweis zu seyn, dafs die in dem Maihefte der Annales de chimie mir unterlegte falsche Meinung den Zweck, zu welchem sie dienen sollte, wirklich erreicht habe. Es ist, wenn es darum gilt, Recht zu behalten,

ein ganz gewöhnlicher dialectischer Kunstgriff, die Meinung eines andern zu verdrehen und ihr durch erdichtete Vordersätze so viele Irrthümer einzuverleiben, dafs es nachher ganz leicht ist, sie zu widerlegen. Aus den Aeufserungen der Hrn. D., B. u. Payen und Milne Edwards mufste jeder Unbefangene entnehmen, dafs ich behauptet und vertheidigt habe, das Fett entstünde aus *Fibrin*, *Albumin* und *Caseïn*, denn wäre diese Meinung nicht aufgestellt und vertheidigt worden, so würde ja eine Widerlegung derselben keinen Sinn und keine Grundlage gehabt haben.

Da ich nun ganz im Gegentheile behauptet, was man so viele Mühe anwendet um es vergessen zu machen, dafs das Fett aus den stickstofffreien Bestandtheilen der Nahrung abzuleiten sey, so fand ich mich veranlafst, Hrn. Milne Edwards darüber zu schreiben, ihn auf meine eigentliche Ansicht aufmerksam zu machen und zu bitten, in einer der nächsten Sitzungen der Akademie zu sagen, dafs ich den Ursprung des Fettes niemals in dem Fibrin, Albumin und Caseïn gesucht habe

Es stand mir ganz frei, der Akademie, so wie ich sonst gethan, zu schreiben und eine formelle Zurücknahme anzusprechen, allein ich wollte neue und unangenehme Discussionen nicht hervorrufen; durch meinen Brief an Hrn. Edwards glaubte ich in einem Worte den Gegenstand auf die freundlichste Weise beseitigen zu können.

Meine Absicht ist aber völlig gescheitert. Hr. Edwards, meiner ausdrücklichen Erklärung und Interpretation entgegen, nimmt meinen Brief für einen Angriff und vertheidigt sich, indem er mir und der Akademie aus ganz falsch zusammengestellten Phrasen meines Buches advocatorisch zu beweifsen sucht, was er sich berufen fühlte, in einer andern Sitzung zu widerlegen.

Ich setze die von Hrn. Edwards citirten Stellen aus den C. R. der Sitzung vom 30. Oct. S. 927 vollständig her und

lasse sodann meinen Brief an ihn unverkürzt folgen, mit dem Theil also, den er für gut fand, der Akademie vorzuenthalten.

„„Wenn ich (Hr. Edwards) sagte, dafs, nach Hr. Liebig, Fett aus stickstoffhaltigen Materien (Hr. Edwards sagte *aus Fibrin*) entstehen könnte, so geschah diefs weil:

„„S. 164 der französischen (S. 158 der deutschen) Ausgabe seines Buches, ich las: Wenn das Alkali (das Natron) fehlt, so kann sich durch Umsatz der Proteingebilde nur Fett und Harnstoff bilden; denken wir uns das Fett nach der empirischen Formel C_{11} H_{20} O zusammengesetzt, so haben wir beim Hinzutreten von Wasser und Sauerstoff zu den Elementen des Proteins, die Bestandtheile des Fettes, der Kohlensäure und des Harnstoffs.

„„S. 102 fand ich ferner: Wenn die Thiere auf Kosten stickstoffhaltiger Nahrungsmittel fett werden, so nehmen nur gewisse Theile an Volumen zu etc.

„„S. 94 schien mir zuletzt die Möglichkeit der Verwandlung des Fibrins in Fett auf eine nicht minder evidente Weise hervorzugehen, wenn Hr. Liebig sagt:

„„Da nun der Kohlenstoff der fetten Bestandtheile des Thierkörpers von den Nahrungsmitteln stammt, indem es keine andere Quelle giebt, die ihn liefern könnte, so ist klar, in der Voraussetzung, das Fett entstehe aus Albumin, Fibrin oder Caseïn, dafs für je 120 Aeq. Kohlenstoff, die sich als Fett abgelagert haben, 26 Aeq. Sauerstoff austreten müssen, wenn das Fett aus Amylon entsteht, so würden aus diesem 90 Aeq., aus dem Zucker 100 Aeq. Sauerstoff abgeschieden werden müssen etc. . . . Mag nun das Fett in Folge der Zersetzung des Fibrins oder Albumins der eigentlichen Blutbestandtheile gebildet werden, mag es aus Amylon, Zucker oder Gummi entstehen, das Resultat der Zersetzung mufs begleitet seyn von einer Ausscheidung von Sauerstoff.

»»Aus diesen Stellen, fügt Hr. Edwards hinzu, »mufste ich nothwendig glauben, dafs Hr. Liebig die *Möglichkeit* der Bildung des Fettes durch Desoxydation des Fibrins, ganz wie diefs beim Amylon geschieht, angenommen habe, und ich gestehe, dafs ich sie selbst heute noch nicht anders zu interpretiren weifs.« «

Ich komme auf die nähere Erläuterung des letzten Citates in meinem Briefe zurück, kann aber mein Erstaunen nicht unterdrücken, dafs Stellen, aus denen sich folgern liefs, dafs ich an die *Möglichkeit* der Erzeugung von Fett aus den stickstoffhaltigen Thierbestandtheilen glaube, mir als Ausdruck einer Theorie, welche einer Widerlegung werth zu achten war, unterlegt werden konnten.

Ich habe es aber nicht nur für möglich gehalten, dafs Fett aus den Proteingebilden erzeugt werden könne, sondern ich habe auch diese Möglichkeit vollständig dargethan, indem ich zeigte S. 158, dafs das Protein plus 8 At. Wasser die Elemente von Choloidinsäure (von Fett) und Allantoin oder Harnsäure und Harnstoff enthält, dafs ferner (S. 164) Protein plus Wasser plus Sauerstoff in Harnstoff, Fett und Kohlensäure sich umsetzen kann.

Alle diese Entwickelungen sind in dem zweiten Theile meines Buches enthalten, wo ich in Zusammenstellungen von Formeln den Procefs der Umsetzung anschaulich zu machen suchte, sie beziehen sich, wenn von Erzeugung von Fett hierbei die Rede ist, auf die Bildung und Umsetzung der Galle. Meinen theoretischen Ansichten über die Bildung des Fettes hatte ich ein ganzes Capitel im ersten Theile gewidmet, was mit diesen Formeln aufser aller Verbindung ist.

S. 97 bemerkte ich: »In einigen Krankheiten erleiden nachweis»bar die amylonartigen Stoffe die Veränderungen nicht, die sie be»fähigen, den Respirationsprocefs zu unterhalten oder in Fett über»zugehen. In dem diabetes mellitus wird das Amylon nicht weiter »als in Zucker verwandelt, der, ohne Verwendung zu finden, aus »dem Körper entfernt wird. Wir finden ferner in andern Krankheiten,

»bei Leberentzündungen z. B., das Blut reich an Oel und Fett und »mit der Vorstellung, dafs unter gewissen Bedingungen manche »Bestandtheile der Galle in Fett metamorphosirt werden, steht die »Zusammensetzung der Galle nicht in Widerspruch.«

Die erste Stelle, welche Hr. Edwards S. 164 der franz. Ausgabe citirt, bezieht sich auf die Galle, allein er hat für gut befunden, den Vordersatz hinwegzulassen. Dieser heifst:

»Zur Erzeugung der Galle im Thierkörper gehört unter allen »Umständen eine gewisse Menge Natron, ohne Gegenwart einer »Natronverbindung kann sich keine Galle bilden. *Wenn das Al-*»*kali* (das Natron) *fehlt etc.*«

Vor der zweiten der von Hrn. E. citirten Stellen heifst es: »die im Ueberschufs zugeführten *Blut*bestandtheile werden zu »Fleisch, zu Bestandtheilen der Gebilde; Amylon und die stick-»stofffreien Materien verwandeln sich in Fett. *Wenn die Thiere auf* »*Kosten stickstofffreier Nahrungsmittel fett werden, so nehmen nur* »*gewisse Theile an Volumen zu* . . . . Das Volumen der Leber »einer gemästeten Gans wird in diesem Fall gröfser, in Folge »einer Erweiterung der Zellen, welche ausgefüllt sind durch Fett.«

In der französischen Ausgabe steht allerdings durch einen Druckfehler anstatt stickstoff*freier*, stickstoffhaltiger (azotés), allein aus dem ganzen Zusammenhang ergiebt sich ein Gegen-satz, zudem das Wort *stickstoffhaltig* gar nicht pafst, allein solche Dinge mufsten herhalten.

Wie es Herr Edwards für möglich halten konnte, mir die Meinung zuzuschreiben, dafs durch Desoxydation des *Fibrins*, eines Körpers, welcher 17 pCt. Stickstoff enthält, *Fett*, worin der Stickstoff als Bestandtheil gänzlich fehlt, entstehen könne, ist mir völlig unbegreiflich,

Der Brief an Hrn. Edwards lautet wie folgt:

»Erlauben Sie mir, von Ihrer Unpartheilichkeit die Verbes-»serung einer Phrase anzusprechen, die Sie in der Sitzung vom »18. Sept. geäufsert haben, in Hinsicht auf eine Ansicht über

»die Fettbildung im Thierkörper, welche ich niemals gelehrt »habe.« Sie sagten p. 545 der C. R.: *Nichts in der Wis-»senschaft scheint mir demnach zu der Meinung zu berech-»tigen, mit Hrn. Liebig zu glauben, dafs das Fibrin in Fett »übergehen könne.* Ich habe mir Mühe gegeben, um in meinem »Buche den Ursprung der Meinung aufzufinden, die Sie mir »leihen, denn jeder Unbefangene findet S. 88 bis 103, dafs ich »mich bemüht habe, darzuthun, dafs die stickstofffreien Bestand-»theile des Organismus aus den stickstofffreien Bestandthei-»len der Nahrung entspringen. S. 91 der franz. (S. 85 der »deutschen) Ausgabe sagte ich: »dem natürlichen Gange der »Naturforschung gemäfs, erschliefsen wir rückwärts aus den »genossenen Nahrungsmitteln die entstandenen Gebilde, aus den »stickstoffhaltigen Pflanzenstoffen die stickstoffhaltigen Bestand-»theile des Blutes und es ist diesem Gange völlig angemessen, »die Beziehungen der stickstoff*freien* Nahrungsmittel zu den »stickstofffreien Bestandtheilen des Thierkörpers festzustellen; »ein enger Zusammenhang zwischen beiden kann nicht verkannt »werden. Vergleichen wir in der That die Zusammensetzung »des Amylons und der Zuckerarten mit der des Fettes, so etc.«

»Nachdem ich nun zeigte, dafs der Zucker und das Amylon »die nämlichen Verhältnisse an Kohlenstoff und Wasserstoff wie »die fetten Körper enthalten und nur in dem Sauerstoffgehalt von »einander abweichen, an welchem Zucker und Amylon reicher »sind, so schlofs ich hieraus, dafs das Fett sich aus dem Zucker »durch ein Austreten von Sauerstoff bilde, der sich von dem »Körper des Thieres in der Form von Kohlensäure oder Wasser »trenne. Um mich noch klarer zu machen in Beziehung auf das, »was ich unter dem Austreten des Sauerstoffs verstehe, zeigte »ich S. 100, dafs die Gährung oder die Spaltung eines Körpers »in Kohlensäure und eine sauerstoffarme Substanz, ganz gleichbe-»deutend sey einem Austreten von einem Theil ihres Sauerstoffs

»und einer Verbrennung von einem Theil der Substanz auf »Kosten dieses Sauerstoffs.«

»Ich sagte zuletzt ferner (gewifs nur für diejenigen, welche »meine Ansicht nicht zu theilen geneigt wären) S. 93: Welche »Ansicht man sich auch über die Erzeugung des Fettes bilden »mag (die meinige war unzweideutig auseinandergesetzt). . . . ., »so mufs man nothwendig schliefsen, dafs die verzehrten Nah- »rungsmittel einen Theil ihres Sauerstoffs abgegeben haben, denn »sonst könnte keins derselben in Fett übergehen; ich gab sodann, »um den Unterschied in dem Sauerstoffgehalte zu zeigen, die »Formeln der stickstoffhaltigen und stickstofffreien Nahrungsmit- »tel, die, verglichen mit dem Fett, für die nämlichen Proportion »Kohlenstoff weit mehr Sauerstoff enthalten und zog zuletzt den »ganz allgemeinen Schlufs (für diejenigen, welche meine Ansicht »über der Ursprung des Fettes nicht zu theilen geneigt wären), »dafs selbst in der Voraussetzung, das Fett entstünde aus Fibrin, »Albumin und Caseïn, diese Bildung nicht stattfinden könne, ohne »ein Austreten von Sauerstoff.«

»Meine allgemeine Proposition war, dafs jede Ablagerung »von Kohlenstoff (von Fett) im Körper, abhängig sey von einem »Misverhältnifs zwischen dem aufgenommenen Kohlenstoff und »Sauerstoff, ein Satz der unbezweifelbar ist.«

»Nach dem Obigen ist es mehr als wahrscheinlich, dafs »Ihnen mein Buch unbekannt geblieben ist, ich bitte defshalb »um Erlaubnifs, es Ihnen durch meinen Verleger übersenden zu »dürfen. Ich bitte Sie um die Gunst, Ihre Meinung berichtigen »zu wollen, in dem Augenblick, wo ich allen Grund habe es »für wahrscheinlich zu halten, dafs das Fibrin die Elemente zur »Bildung des Fettes liefern kann, denn nach einer Entdeckung, »welche Hr. Dr. Wurz, ein sehr ausgezeichneter junger Che- »miker in Strasburg, neuerlichst gemacht hat, verwandelt sich »das Fibrin, wenn es unter Wasser fault, zum grofsen Theil in »*Buttersäure* und in Ammoniak.«

»Indem ich mich an Ihre Rechtlichkeit wende, wollen »Sie aus diesem Schritt entnehmen, dafs ich den festen Willen »habe, eine öffentliche Discussion zu vermeiden, in deren Ge»folge wir die wichtigsten wissenschaftlichen Fragen in den »Koth gezogen sehen. Dieser Weg, den ich nur mit grofsem »Widerwillen einschlage, bleibt mir immer offen stehen. Ge»wifs finden Sie diese Ausdrücke nicht ungerecht oder am fal»schen Platze, wenn ich Ihre Aufmerksamkeit auf die Art und »Weise lenke, welche gebraucht wurde, um den Schein des »Lächerlichen auf meine Meinungen zu werfen.

»Sie erinnern Sich, dafs nach der Ansicht und Behauptung »der Hrn. Dumas, Boussingault und Payen, die in dem »Thierkörper sich anhäufenden Fettmassen nicht in dem Orga»nismus erzeugt, sondern von Aufsen zugeführt würden; dafs »sie als solche, nämlich als Fett, in den Pflanzen präexistirten. »Ich habe diese Ansicht bestritten und hierauf bezieht sich die »Phrase in meinem Briefe an die Akademie (in der 14. Sitzung »vom 2. August):

»»*Ich läugne die Gegenwart von Thran (l'huile de poisson)* »»*und von Wallrath (blanc de baleine) in den Seepflanzen.*««

»Ich bitte wohl zu beachten, dafs ich weder von Meer»schweinen, noch von Wallfischen, sondern von der Präexistenz »von Thran und Wallrath in den Seepflanzen gesprochen habe. »Vergleichen Sie nun jetzt damit, was Hr. Payen aus dieser »Phrase gemacht hat« (Ann. de chim. et de phys. T. VIII. p. 112). »»Herr Liebig citirt als Beispiele dieser Arten (gras»»fressender Thiere) die Wallfische und Meerschweine, aber die »»Naturforscher wissen, dafs diese Thiere Fleischfresser sind, »»was beweist etc. . . . . .««

»Ferner sagt Hr. Payen Compt. R. Nro. 12: »»Der Einwurf, »»den Hr. Liebig von dem Fettwerden der Wallfische und »»Meerschweine durch Pflanzen genommen hat, die sie in der »»Wirklichkeit nicht genossen, fällt von selbst . . . etc.«« Was

»läfst sich nun, ich bitte Sie, gegen eine solche Unehrenhaftig-»keit sagen, die sich selbst nicht scheut, mit Argumenten Parade »zu machen, die unsere zehnjährigen Kinder in den Schulen »lernen.« *J. L.*

Der vorhergehende Brief mag, wie es scheint, Hrn. Edwards überzeugt haben, dafs ich von den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Blutes ausgehend, keine Theorie der Fettbildung zu begründen gesucht habe. Die Citate beweisen, wie er sagt, dafs ich an die *Möglichkeit* (possibilité) geglaubt habe, dafs *Fibrin, Albumin und Caseïn an der Bildung von Fett Antheil nehmen könnten.* Mein Glaube an die Möglichkeit (die sich in Formeln beweisen läfst), wurde also von diesen Herren von der Akademie zu einer Theorie gestempelt, werth genug, um in Erwägung gezogen und widerlegt zu werden. In dem Worte *unmöglich*, als dem Gegentheil von möglich, in dem Sinne wie es von Hrn. Edwards von der Erzeugung einer stickstofffreien Substanz (von Fett z. B.) aus einer stickstoffhaltigen (aus Fibrin) gebraucht wird, liegt eine so zweifellose Sicherheit und Kenntnifs der Vorgänge im Thierkörper, dafs man es nur bedauern kann, dieses Wort hier angewendet zu sehen.

In der kurzen Zeit der Discussion über Ernährung und Fettbildung, haben die Hrn. D., B. und P. viele Ansichten, die sie für *unmöglich* erklärten, später ganz wahrscheinlich gefunden, ja manche dieser unmöglichen Ansichten sind von Ihnen zuletzt als bewiesene Wahrheiten anerkannt worden. Der Glaube an eine Möglichkeit läfst sich nicht angreifen oder widerlegen, eben weil er nicht zu vertheidigen ist, aber wie bemerkt, alle diese Dinge sind, wie es scheint, herbeigezogen worden, um die Akademie über meine wahre Vorstellung über die Erzeugung des Fettes irre zu machen.

Ich gehe zur Besprechung von Nro. 4 des Resumés der Hrn. Dumas, Boussingault u. Payen über. Nachdem ich diese Hrn. darauf aufmerksam gemacht hatte (diese Annalen XLV. p. 120),

dafs die Kräuter und das Futter der Kühe keine Butter enthalten, sondern ein krystallinisches Wachs, verschieden von dem Bienenwachs, welches die gröfste Aehnlichkeit mit der Substanz besitze, die Hr. Avequin von den Blättern des Zuckerrohrs gesammelt habe und welche Hr. Dumas *Cerosie* benannt hat, so erklärten sie in der Akademie (Compt. R. Nro. 7. p. 318): dafs Ihnen das Vorhandenseyn dieses Wachses in den Pflanzen sehr wohl bekannt gewesen sey und sie jetzt annähmen, die fetten Säuren in dem Körper der Thiere entstünden aus dem Wachs, in Folge einer Oxydation, die es während der Blutcirculation erleide. In einem Zeitraume von weniger als 14 Tagen war die Basis der französischen Fettbildungstheorie eine ganz andere geworden, die fetten Körper präexistirten also nicht mehr in den Pflanzen, sondern sie waren darin in der Form von einem Wachs enthalten, das je nach dem Zustand der Oxydation sich »»in Stearinsäure oder Oelsäure verwandelte.«« Das Stearin in der Nahrung des Menschen verwandelte sich in Margarin und Olein, die in seinem Körper bleiben, das Oel in dem Samen des Mais verwandelte sich in dem Körper der Gans in Margarin. Zu diesen Widersprüchen und rein erdachten Umwandlungen kam noch, dafs ich das Wachs, was die Kühe verzehrt hatten, unverändert in den Faeces mit allen seinen Eigenschaften wieder fand. Es ist schwer, bemerkte ich dagegen (C. R. Nro. 14 p. 665) zu begreifen, wie das Cerosie, das einen so hohen Schmelzpunkt hat und nicht verseifbar ist, in die Blutcirculation übergehen kann (nach Avequin Ann. de ch. et de phys. T. LXXV schmilzt das Cerosie bei 82° und erleidet nach Hrn. Dumas durch kochende concentrirte Kalilauge (p. 223) keine Veränderung).

Darauf entgegneten mir diese ausgezeichneten Chemiker, dafs ich sehr Unrecht habe, das *Bienen*wachs für unverseifbar zu halten, denn seine Verseifbarkeit sey eine sehr alte Erfahrung, und gerade zu rechter Zeit habe Hr. Lewy gefunden,

dafs sich das Bienenwachs in Margarinsäure und Stearinsäure verwandlen lasse. Allein ich habe kein Wort von Bienenwachs gesagt, Niemand hat es bis jetzt in den Pflanzen als Bestandtheil nachgewiesen und zur Vervollständigung des Wunders sind dann zuletzt alle Versuche des Hrn. Lewy falsch gefunden worden, denn aus Bienenwachs läfst sich weder Margarinsäure, noch Stearinsäure darstellen. Die Versuche des Hrn. Gerhardt, aus denen sich kein Schlufs auf die Natur des Wachses ziehen läfst, sind überdiefs nur Wiederholungen von denen des Hrn. Ronalds, die viele Monate vorher in dem hiesigen Laboratorium gemacht worden waren.

Aber auch angenommen, dafs das Wachs fähig sey, durch einen Oxydationsprocefs in Fett überzugehen, wie liefse sich nun die Erzeugung des Wachses aus Zucker in dem Körper der Bienen erklären?

Hierauf war sogleich die folgende sinnreiche Antwort da (C. R. Nro. 14 p. 665): »Mit den Bienen verhält es sich wie »mit einer Amme. Wenn diese letztere in ihrer Nahrung das »Fett und Protein findet, welche zur Milchbildung nöthig sind, »so erzeugt sie für den Säugling die Milch und ihre Gesund»heit erhält sich. Wenn ihr aber die fette und albumi»nose Nahrung entzogen wird, *so fährt sie ohne Zweifel fort* »*Milch zu erzeugen*, allein in diesem Fall geschieht es auf »Kosten ihrer eignen Substanz, dafs sich Milch erzeugt.«

Alles diefs ist höchst merkwürdig, man sieht sich in einen Kreis versetzt, der keinen Anfang und kein Ende hat. In der Kuh soll das Fett aus Wachs entstehen, und in den Bienen, die mit Zucker gefüttert werden, soll sich ihr Fett in Wachs verwandeln!!

Gegen Nro. 6 bemerke ich, dafs ich die Erzeugung des Fettes im Thierkörper abgeleitet habe von Zucker und Amylon, im Allgemeinen von den stickstofffreien Nahrungmitteln und da das Fett angesehen werden kann als eine Verbindung von einer

fetten Säure mit Glyceryloxyd und letzteres keinen Stickstoff enthält, so kann es meiner Ansicht nach aus keiner andern Quelle stammen. Ueber die Erzeugung von Fett in den *Pflanzen* habe ich bis jetzt kein Wort drucken lassen. Meine Bemerkung, dafs sich in den fetten Körpern Kohlenstoff und Wasserstoff in dem constanten Verhältnifs einer gleichen Anzahl von Aequivalenten dieser Elemente befindet, hat Hrn. Dumas zur Aufstellung eines schönen Gesetzes über die Constitution einer Reihe von fetten Säuren geführt, wofür er insofern erkenntlichre hätte seyn können, wenn er sich etwas näher an die Wahrheit meiner Entwickelungen gehalten hätte.

Zu Nro. 7 ist der Anfang bemerkenswerth; die Hrn. D. B. und Payen sagen: »»Mons. Liebig, *par suite de la discussion, regarde aujourd'hui* le sucre comme la principale source de matière grasse pour les herbivores; also erst heute, im Mai 1843, in Folge der Erleuchtungen, die mir von den Hrn. D., B. und P. geworden sind, betrachte ich den Zucker als die Hauptquelle der Fettbildung.«« Mein Buch ist in Frankreich im October 1842 erschienen, in Deutschland erschien es im April desselben Jahres. Als Reclamation wäre alles dieses nicht des Erwähnens werth, allein da ich einmal begonnen habe, das Verfahren der drei Alliirten zu charakterisiren, so mufs ich schon darauf zurückgehen, was sie im Jahre 1842 und Anfangs 1843 für Meinungen hatten. In den Ann. de ch. et de phys. 3e Série t. IV, p. 208 liest man in einer Anmerkung zu meiner Abhandlung über die stickstoffhaltigen Nahrungsmittel wie folgt:

»Hr. Liebig glaubt, dafs die grasfressenden Thiere Fett »*erzeugen* aus Zucker oder Amylon, während die Hrn. Dumas »und Boussingault als allgemeine Regel festsetzen, dafs die »Thiere, welcher Art sie auch seyen, *weder Fett noch irgend »einen organischen Nahrungsstoff erzeugen* und dafs sie alle »ihre Nahrungsmittel, gleichgültig ob zuckerige, amylonartige, fette »oder stickstoffhaltige, dem Pflanzenreich entlehnen.«

»Wäre die Behauptung des Hrn. Liebig richtig, so würde »die von den Hrn. Dumas und Boussingault gezogene all- »gemeine Formel aus der chemischen Statik beider Reiche, *falsch* »seyn.

Vergleichen wir nun damit, was diese Herren am 13. Feb. 1843 (C. R. p. 349) sagen: »Seitdem man weifs, dafs das Kartoffel- »fuselöl in dem Brantwein des Weintraubenmarkes, im Getraide- »brantwein und in dem Brantwein, der aus den Rübenzucker- »melassen gewonnen wird, zugegen ist, scheint die Gewifsheit, »dafs dieses Oel ein Product der Gährung ist, vollkommen zu »seyn.«

»Es ist defshalb möglich, dafs in dem Verdauungsacte der »Zucker in ein gleiches oder mehr verdichtetes Oel (einen »Alkohol der Aethal —, der Margarinsäure etc.) übergeht und »in dieser Weise an der Bildung des Fettes bei den Grasfres- »sern Antheil nimmt; chemisch gesprochen, steht wenigstens »dieser Ansicht nicht das Geringste entgegen. «

»Es ist defshalb nicht möglich die Anhäufung von Fett in den »Carnivoren anders zu erklären, als durch die Annahme, dafs »es ihnen durch die Herbivoren zugeführt wird. Aber wenn »es sich um letztere handelt, angenommen, dafs sie das in den »Pflanzen vorhandene Fett zu ihrem Nutzen verwenden, so kann »man voraussetzen, dafs *sie eine gewisse Quantität erzeugen, »mittelst einer besonderen Gährung des Zuckers, welcher einen »Theil ihrer Nahrung ausmacht.*«

Diefs ist nun buchstäblich die Vorstellung, die ich über die Fettbildung zu begründen gesucht habe, eine Ansicht, welche von den Hrn. D., B. und P. mit so grofser Heftigkeit bekämpft wurde. Man wird bemerken, dafs bei dieser Gelegenheit die Ansicht, dafs das Kartoffelfuselöl ein Product der Gährung sey, von den französischen Chemikern angenommen wird. Ich hatte vor drei Jahren diese Meinung ausgesprochen und in meinem Aufsatz über die Fettbildung (diese Annalen B. 45), welchen ich

genannten Herren lange vor der oben erwähnten Sitzung vom 13. Feb. zusandte, findet man S. 123 folgende Stelle: »Es verhält sich damit (der Präexistenz des Fettes in den Pflanzen) wie mit der Ansicht des Hrn. Payen, dafs das Fuselöl »der Kartoffeln fertig gebildet in den Kartoffeln enthalten sey; »jetzt, nachdem man gefunden hat, dafs die letzten Syrupe von der »Bereitung des Rübenzuckers in der Brantweinbrennerei eine »reichliche Quantität Fuselöl liefern, wird wohl Niemand mehr »an seiner Bildung in dem Processe der Gährung zweifeln können.«

Herr Payen schrieb mir nämlich am 11. April 1841, nachdem ihm meine Ansicht über die Erzeugung des Kartoffelfuselöls bekannt geworden war, folgendes: »Ich habe kürzlich »Gelegenheit gehabt, die Präexistenz des Kartoffelfuselöls zu »bewahrheiten; es genügt 5 Kilogr. Kartoffelstärke mit 10 Litres »Alkohol auszuwaschen und den Alkohol abzudestilliren; die »gewonnenen Rückstände lieferten 2½ Gr. Kartoffelfuselöl, wel»ches eine fette krystallinische Materie beigemischt enthielt.«

Ich habe diese Mittheilung damals der Bekanntmachung nicht werth gehalten, weil es gar keines Beweises für ihre Unrichtigkeit bedurfte, denn zwei und ein halber Gramm Kartoffelfuselöl, gelöst in 10 Litres Alkohol, können bei der Destillation nicht im Rückstand bleiben, ja, wenn diese 10 Litres Alkohol mit drei Viertel Pfund Fuselöl absichtlich versetzt werden, so bleibt nach der Destillation kein Milligramm Fuselöl zurück.

In Beziehung auf die erwähnte allgemeine Regel der chemischen Statik der beiden Reiche bemerkte ich gegen Hrn. Dumas (diese Annalen T. 45 S. 124) unter anderem folgendes: »So »wenig wie sich also in dem Körper der fleischfressenden Thiere »Milchzucker bilden kann (die Hundemilch enthält nach Simon »keinen Milchzucker), so wenig kann sich Fett in ihrem Or»ganismus erzeugen, eben weil sie aufser Fett kein stickstoff»freies Nahrungsmittel geniefsen.«

Nachdem Hr. Dumas diese Phrase in meinem Aufsatz ge-

lesen hatte (s. C. R. vom 6. März), sagte er in der Sitzung vom 3. April (C. R. 667) folgendes:

„„Ich habe in meinem vorjährigen Cursus an der École de „„médecine nach bis jetzt ungedruckten Versuchen, die mir „„mitgetheilt wurden und über die ich das Detail in der näch- „„sten Sitzung geben werde, angenommen, dafs sich der Milch- „„zucker durch eine besondere Art von Gährung aus dem Rohr- „„zucker bilden könne. Ich habe daraus natürlicherweise ge- „„folgert, dafs hierauf sein Ursprung in der Milch der Gras- „„fresser beruhe, und dafs die Milch der Fleischfresser keinen „„Milchzucker enthalten könne.““

Da nun die nächste Sitzung und viele darauffolgende vorübergegangen sind, ohne dafs uns Hr. Dumas die merkwürdige Umwandlung des Rohrzuckers in Milchzucker im Detail beschrieben hat, so mufs sie wohl auf einer Täuschung beruht haben, denn bis jetzt ist es nur umgekehrt gelungen, den Milchzucker nämlich in Traubenzucker umzuwandeln. Diese Mittheilung hatte offenbar nur den Zweck, sich vorläufig in den Besitz der Entdeckung zu setzen, dafs in der Milch der Fleischfresser der Milchzucker fehle, denn wäre es blos um die Thatsache zu thun gewesen, so liefse sich nicht einsehen, warum er nicht ganz einfach sich begnügte, die Angabe von Simon, die ihm wohl bekannt war, zu citiren.

Dem 8. Artikel des Resumés stehen die eignen Versuche des Hrn. Boussingault (Annalen de ch. et de phys. t. LXXXI p. 75), welche ganz ohne vorgefafste Meinungen angestellt sind, ganz entscheidend entgegen; es sind neuerdings viele Versuche von Playfair gemacht worden, die keinen Zweifel darüber lassen, dafs die im Organismus der Kuh erzeugte Butter mehr wie die zehnfache Quantität der in ihrer Nahrung enthaltenen im Aether löslichen Materien beträgt. Ich halte es zuletzt für interessant genug, eine Stelle aus einem Briefe vom 22. Juni 1843 des Hrn. Demesmay, eines der ausgezeichnetsten

Rübenzuckerfabrikanten in Templeuve bei Lille, mitzutheilen, da sich hieraus die wichtigsten Schlüsse und Anwendungen ergeben: »»Die Hrn. Dumas, Boussingault und Payen nehmen an, »»dafs sich die Butter fertig gebildet in den Pflanzen befinde »»und geben dabei zu, dafs sich mehr Butter erzeuge, wenn in »»der Fütterung der Kühe die Kartoffeln durch Runkelrüben »»ersetzt werden, welche nach ihrem eignen Geständnifs nicht »»mehr Fett wie die Kartoffeln enthalten! *Sie* haben darauf »»aufmerksam gemacht, dafs in den Faeces eine gewisse Quan»»tität der in der Nahrung enthaltenen, in Aether löslichen Ma»»terien wieder austritt und mir ist es in meiner langen Praxis »»noch nicht vorgekommen, dafs am Ende der Milchgewinnung »»die Kuh nicht 20 bis 30 K°. mehr Talg enthalte als im Anfang »»des Kalbens.««.

»Seit einigen Monaten habe ich 2—3 K°. Oelkuchen, »welche 10—15 pCt. Oel enthalten, durch ein gleiches Gewicht »Rübenzucker-Melasse ersetzt und obwohl die Milch- und But»terausbeute sich im Anfang verminderte, weil der Magen der »Kühe anfänglich die Melasse nicht gut verdaute, so dauerte »es doch nicht lange, dafs sich die alte Quantität wieder ein»stellte, ja es wurde häufig noch etwas mehr gewonnen.«

»Ohne mich auf eine theoretische Auseinandersetzung ein»zulassen, kann ich auf das Bestimmteste versichern, dafs ich »niemals eine so schnelle Mästung und eine so reichliche Milch»erzeugung erzielt habe, als seit der Zeit wo ich die Oelkuchen »durch eine zuckerige Materie ersetzte.«

»Diese Versuche sind angestellt mit 8 Milchkühen und mit »50 Kühen, welche in Mästung standen.«

Zum Beschlusse dieser langen Note wird man sich erinnern, dafs in der Zwischenzeit Hr. Pelouze die schöne Entdeckung der Erzeugung der Buttersäure durch Gährung gemacht hat und alle theoretischen Discussionen über die Fettbildung

haben ein Ende durch die folgende Erklärung der Hrn. Dumas und Edwards in den Compt. R. vom 18. Sept. 1843:

»Aber die Thatsachen, welche wir auseinandergesetzt »haben, scheinen uns klar zu zeigen, dafs unter dem Einfluſs »einer Fütterung, die aus reinem Honig bestand, die Bienen »wirklich *Wachs* erzeugen.«

»Die Erzeugung das Wachses geschieht hiernach in Folge »eines wahren Secretionsprocesses und in dieser Beziehung »müssen die Ansichten älterer Naturforscher, welche einer von »uns (Hr. Dumas) angenommen hatte, verworfen werden. Die »schöne Beobachtung des Hrn. Huber über die Verwandlung »des Zuckers in Wachs findet somit ihre Bestätigung und wir »schätzen uns glücklich, die Zweifel beseitigt zu haben etc.«

Gegen diese Erfahrung hat, wie man sich leicht denken kann, Hr. Payen auf das lebhafteste protestirt und die Erklärung abgegeben, dafs er den Ochsen und Kühen das Vermögen vorbehalten wissen wolle, aus Blattgrün und Cerosie Talg und Butter zu erzeugen, eine Fähigkeit, die diesen Thieren, so wie Hr. Payen sagt, nach genauen und entscheidenden Versuchen, welche seit 25 Jahren mit Tausenden von Thieren von ihm *nicht* gemacht worden sind (C. R. Sitzung vom 18. September p. 540), zukommt! Mit den eigenen Versuchen des Hrn. Payen verhält es sich wie mit seiner Darstellung des Kartoffelfuselöls aus Kartoffelstärkmehl, er nimmt zuerst eine Ansicht als richtig an und gestattet alsdann seinen Versuchen ganz entscheidende Beweise dafür zu liefern. Wäre ein anderer Chemiker z. B. glücklich genug gewesen, aus Kartoffelstärkmehl direct und ohne Gährung Fuselöl darzustellen, ich glaube dafs kein Beweis in der Welt fähig gewesen wäre, diesen von der Bildung desselben durch Gährung und seiner Nichtexistenz in den Kartoffeln zu überzeugen.

Alle exclusiven Grundsätze, so wie sie auf ein ungleiches Productionsvermögen in den verschiedenen Thierklassen bezogen

werden, verlieren ihrer Allgemeinheit halber allen Werth. Einem fleischfressenden Thier geht die Fähigkeit, Fett in seinem Organismus zu erzeugen, nicht ab, aber es erzeugt aus seiner gewöhnlichen Nahrung kein Fett, weil die Stoffe darin fehlen, die sich zur Umwandlung in Fett eignen. So hat man lange die Hippursäure als einen charakteristischen Bestandtheil des Harns vieler Herbivoren angesehen, aber in einer neueren Untersuchung, die ich darüber anstellte, hat sich ergeben, dafs der Harn des Menschen, welcher gemischte Nahrung geniefst, als nie fehlenden Bestandtheil die nämliche Säure enthält, wie in dem nächsten Hefte dieser Zeitschrift näher belegt werden soll.

Noch ein Wort für Hrn. Reiset;

von *H. Will.*

Auf meine Bemerkungen*) zu Hrn. Reiset's Einwürfen gegen die neue Methode der Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen hat dieser Chemiker eine weitere Note in den Ann. de chim. et de phys. 3me Ser. T. VIII. p. 232, so wie im Journ. de pharm. T. IV. p. 377 abdrucken lassen, deren Inhalt und Zweck etwas näher zu beleuchten, ich nicht umgehen kann, da Hr. Reiset auf eine sehr seltsame Weise versucht, mich als Plagiarius meiner eigenen Versuche hinzustellen.

Hr. Reiset, ein Schüler des Hrn. Pelouze, behauptet darin, sogleich nach der Publication seiner Einwürfe seine Versuche wiederholt und das Resultat derselben, „dafs nämlich die neue Methode mit dem vermeintlichen organischen Fehler *nicht*

*) Diese Ann. Bd. XLV. S. 95.

behaftet sey," am 8. Aug. 1842 seinem Lehrer mitgetheilt zu haben; die Veröffentlichung der Rectification seiner Irrthümer sey deshalb unterblieben, weil es wahrscheinlich war, dafs Hr. Pelouze bald Gelegenheit habe, mit Hrn. Prof. Liebig darüber zu sprechen.

Ich habe Hrn. Reiset nur zu fragen, wie es alsdann zu verstehen ist, dafs er bei seiner Anwesenheit bei der Mainzer Naturforscherversammlung (also am 20. Sept. 1842) den daselbst gegenwärtigen Chemikern die Grundlosigkeit seiner Einwürfe noch nicht bekannte, ferner warum er in dem chemischen Laboratorium zu Marburg, nach dem 20. Sept., noch immer durch Versuche beweisen wollte, dafs sich beim Schmelzen von stickstofffreien organischen Verbindungen mit Kalihydrat bei Luftzutritt Ammoniak erzeuge?

Hr. Reiset hat ferner *fünf Monate lang* nach dem 8. Aug. sein Stillschweigen behauptet, so dafs ich also in der That keine Ursache hatte, aus Schonung gegen ihn, die Publication meiner Abhandlung zurückzuhalten, und meine und Dr. Varrentrapp's Versuche noch länger als grobe Irrthümer gelten zu lassen.

Hr. Reiset vergifst, dafs das Geständnifs eines Irrthums an seinen Lehrer noch keine öffentliche Zurücknahme ist, er vergifst ferner, aus guten Gründen, dafs er zur Erklärung seiner Versuche eine *neue* Theorie aufgestellt hatte, und dafs er, um dieser Erklärung eine sichere Basis zu geben, auch die Versuche von Faraday zu seinem Nachtheil interpretirte.

Meine, durch Hrn. Reiset hervorgerufene Arbeit hatte keineswegs zum Zweck den zufälligen Salpetergehalt in dem Natron-Kalk nachzuweisen, wohl aber beabsichtigte ich eine gründliche Widerlegung seiner Irrthümer und Ansichten. Es handelte sich um die wichtige wissenschaftliche Frage, ob der Stickstoff der Atmosphäre fähig sey, bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Rothglühhitze (bei welcher Temperatur die Zersetzung der organischen Materien durch Natronkalk vorgenommen wird) mit Wasserstoff in statu nascenti oder mit Kohlenstoff

in Verbindung zu treten. Diese Frage wurde von Hrn. Reiset *bejaht*, obwohl er schon durch die früheren, von Varrentrapp gemeinschaftlich mit mir angestellten und von ihm wie absichtlich übersehenen Versuche von dem Gegentheil sich überzeugen konnte. Dafs salpetersaure Salze unter diesen Umständen Ammoniak liefern, hatten wir in unserer Abhandlung weitläufig berührt.

Die ersten Bemerkungen des Hrn. Reiset sind neue Belege, wie schädlich die in Frankreich zur Mode gewordenen, übereilten Publicationen ihren Urhebern selbst sind. Einige falsche Versuche geben die Grundlage ab zu irrigen Erklärungen und Theorien; die schon vorhandenen Angaben müssen, obschon sie gerade die entgegengesetzte Ansicht beweisen, als Hülfstruppen für die *neue* Erklärung vorrücken und wird endlich durch weitere Arbeiten die Streitfrage gründlich entschieden, so scheut man sich nicht durch Verdächtigung den wahren Gesichtspunkt zu verdrehen, um noch einen *Schein* von Recht in Anspruch nehmen zu können.

Bereitung des milchsauren Eisenoxyduls.

Man schüttelt in saure Molken fein geriebenen Milchzucker und feine, sehr reine Eisenfeilspähne und digerirt die Masse, unter öfterem Umschütteln, mehrere Tage lang bei einer Temperatur von ungefähr 30—40° C. Auf 2 Pfunde saurer Milch nimmt man etwa 1 Unze Milchzucker und eben so viel Eisen. Das Eisen löst sich in der freien Milchsäure allmälig unter schwacher Wasserstoff-Entwicklung auf, indem aus dem zugesetzten Milchzucker durch die Einwirkung des Caseïns von Neuem Milchsäure gebildet wird. Sobald man bemerkt, dafs der Milchzucker aufgelöst ist, schüttet man eine neue Portion

hinzu, und wenn sich milchsaures Eisenoxydul in hinreichender Menge erzeugt hat, was man daran erkennt, dafs es sich als ein weifsliches Krystallpulver abzusetzen anfängt, erhitzt man die ganze Masse bis zum Sieden und filtrirt siedendheifs in ein verschliefsbares Gefäfs. Beim Erkalten setzt sich das milchsaure Eisenoxydul in grünlich-weifsen, aus kleinen Prismen zusammengesetzten Krystallkrusten ab. Erst nach mehreren Tagen ist die Abscheidung beendigt; man decantirt dann die Flüssigkeit, zerbricht die Krystallkrusten, spült sie ein paar Mal mit kaltem Wasser ab, legt sie auf zusammengelegtes Löschpapier und läfst sie in gelinder Wärme möglichst rasch trocknen. Für den pharmaceutischen Behuf ist es rein genug. Durch Auflösen in wenigem siedendem Wasser und Umkrystallisiren ist es leicht vollkommen rein zu erhalten. Die Analyse hat gezeigt, dafs das so dargestellte Salz reines, milchsaures Eisenoxydul ist. Es lohnt nicht der Mühe und gelingt nur unvollkommen, durch Abdampfen der Mutterlauge das noch übrige, darin aufgelöste Salz zu gewinnen.

Bei Anwendung von Zink statt des Eisens erhält man auf dieselbe Weise und mit derselben Leichtigkeit reines krystallisirtes Zinksalz.

W.

Ueber eine neue Darstellungsmethode des Cyans;

von *Alexander Kemp.*

(Phil. Mag. Septemb. 1843. p. 179.)

Ich beobachtete, dafs eine Mischung von Cyankalium und Quecksilberchlorid (beide in Pulverform) nach einigen Tagen eine grünliche Farbe angenommen hatte, wodurch ich Anfangs

auf die Vermuthung geführt wurde, dafs das angewendete Quecksilberchlorid eisenhaltig gewesen sey. Da ich jedoch kein Eisen darin entdecken konnte, so machte ich einige Versuche mit den genannten Substanzen, deren Ergebnifs war, dafs ich zu einer sehr einfachen und ökonomischen Darstellungsmethode des Cyans gelangte, welche den gewöhnlichen Processen in jeder Hinsicht vorzuziehen ist.

Sechs Theile vollkommen trocknen Ferrocyankaliums werden aufs innigste mit neun Theilen Quecksilberchlorid gemischt und das Gemenge in einer Glasretorte erhitzt. Es entwickelt sich Cyangas, gleichzeitig destillirt Quecksilber über und in der Retorte bleibt ein dunkler Rückstand, welcher ein Gemenge von Chlorkalium und Cyaneisen ist.

Ausgegeben am 8ten Dezember 1843.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

XLVIII. Bandes zweites Heft.

Jahresbericht

zur Ergänzung der im Jahr 1843 in den Annalen erschienen Abhandlungen und Entdeckungen im Gebiete der Physik, Chemie und Pharmacie.

A) Physik.

Die Benutzung verschiedener physikalischer Eigenschaften der Körper zur quantitativen Analyse; von Professor *Steinheil.*

Mit wenigen Ausnahmen hat man bisher als Mafsstab für die Verhältnisse, in welchen Körper in chemische Verbindungen eingehen, das Gewicht dieser Bestandtheile angenommen. Im Allgemeinen wird jedoch jede physikalische Eigenschaft als Mittel zur quantitativen Analyse dienen können, welche die Elemente der Verbindung in getrenntem, wie in verbundenem Zustande unverändert beibehalten und für deren Messung sich Instrumente von hinreichender Genauigkeit verfertigen lassen, um die Fehler der Beobachtung in unschädliche Grenzen einzuschliefsen. Diesen Bedingungen entspricht das Gewicht und die Wage. Man weifs aber, welche Hindernisse der Anwendung des gewöhnlichen analytischen Verfahrens da entgegenstehen, wo zahlreiche Bestimmungen zu technischen Zwecken gemacht werden.

Die Räume, welche gleiche Gewichtsmengen verschiedener Flüssigkeiten einnehmen, sind selten oder nie denselben, je nachdem man diese Flüssigkeit getrennt oder vermischt betrachtet. Für Wasser und Alkohol hat sich aus zahlreichen Gewichtsbestimmungen das Gesetz ergeben, wonach bei verschiedenem Procentgehalt des Wassers an Alkohol das Volum der Mischung von dem der Bestandtheile abgeleitet werden kann. Es war daher möglich, Tafeln zu bilden, aus denen der Procentgehalt des Wassers an Alkohol entnommen werden kann, wenn das Volum, welches eine bestimmte Gewichtsmenge der Mischung bei gegebener Temperatur einnimmt, mittelst des Aräometers gemessen worden ist. Es dient diese wissenschaftlich begründete und in der Ausführung leichte Methode der quantitativen Analyse in der Technik, hauptsächlich zur Untersuchung von Branntwein und Spiritus.

Wie der Werth des Branntweins nach dem Gehalt des Wassers an Alkohol, so wird der Werth des Bieres nach Gehalt des Wassers an Alkohol und Zucker bemessen, und zwar ist es hierzu nöthig, nicht nur die Summe dieser Bestandtheile, sondern die Menge jedes einzelnen zu kennen. Daher reicht in diesem Falle eine aräometrische Bestimmung nicht hin, weil ein gröfseres specifisches Gewicht eben so gut dem geringern Alkoholgehalt als dem gröfseren Zuckergehalt zugeschrieben werden kann.

Prof. Steinheil hat darum noch eine andere Eigenschaft der Körper, die dem Zucker und Alkohol ebenfalls in sehr verschiedenem Grade eigen ist, das Lichtbrechungsvermögen zu Hülfe genommen und ein Instrument angegeben, welches die Stärke der Brechung durch Mischungen von Alkohol, Wasser und Zucker genau mifst.

Das Instrument besteht in einem cylindrischen Gefäfs, das durch drei eingesetzte Plangläser zwei Flüssigkeitsprismen bildet, mit gleichen, aber entgegengesetzt liegenden Brechungswinkeln. Durch diese Prismen sieht man mittelst eines hori-

zontal gestellten Mikroskopes nach dem Lichte hin, so dafs ein hinter dem Cylinder befindlicher senkrechter Metallfaden in einer Ebene mit den Ocularfäden und von diesen genau halbirt erscheint, so lange die Prismen leer oder beide mit destillirtem Wasser gefüllt sind. Der Metallfaden kann mittelst einer Mikrometerschraube, auf deren Kopf eine Theilung angebracht ist, horizontal verschoben werden, während er stets in senkrechter Stellung bleibt. Zeigt der Faden bei Bewegung des Auges vor dem Ocular eine Verschiebung gegen die Ocularfäden, so steht sein Bild mit diesen noch nicht in einer Ebene und es wird dieser Fehler durch Verschieben des Mikroskopes beseitigt. Ob der Metallfaden von den Ocularfäden genau halbirt wird, giebt sich daran zu erkennen, dafs die Spitzen der Lichtwinkel, welche diese Fäden im Sehfelde des Mikroskopes bilden, in gleicher Höhe erscheinen. Ist das Instrument hiernach berichtigt, so wird der Punkt des Mikrometerkopfes, der sich bei dieser Stellung gegenüber dem Nullstrich eines kleinen Nonius befindet, mit Null bezeichnet.

Wird nun aus dem vorderen Prisma das destillirte Wasser weggenommen, und dafür eine Mischung von Wasser, Alkohol und Zucker, etwa eine gute Biersorte, eingefüllt, so wird das Bild des Metallfadens eine Verrückung in wagerechter Richtung erfahren, herrührend von der stärkeren lichtbrechenden Kraft des Zuckers, Gummis und Alkohols. Die Einwirkung des Hopfenextracts und der Kohlensäure können als verschwindend, die von Zucker und Gummi, welche Steinheil zusammen Extract nennt, als gleich angesehen werden. Soll der durch die Wirkung des Extractes und des Alkohols verrückte Metallfaden in seine frühere Stellung zurückgebracht werden, so mufs die Mikrometerschraube gedreht werden. Steinheil bezeichnet den Punkt, der nun dem Nullstrich des Nonius gegenüberkommt, mit 60 und theilt den Bogen, um den gedreht wurde, in 60 gleiche Theile, und trägt solcher Theile etwa noch 20 über den letzterhaltenen Punkt hinaus. Wird nun statt des

Normalbieres ein anderes Bier in das vordere Prisma gebracht, nachdem dieses mit der zu prüfenden Flüssigkeit mehrmals ausgespühlt wurde, hat man abgewartet, bis das Bier mit dem Apparat einerlei Temperatur angenommen hat, und mufs man nun die Mikrometerschraube auf 53 einstellen, wenn der Faden an seiner ersten Stelle erscheinen soll, so hat das Bier $^{53}/_{60}$ von dem Malzgehalt desjenigen, mit welchem das Instrument getheilt wurde. Die Tafeln, aus welchen mittelst einer solchen optischen Beobachtung und einer aräometrischen Bestimmung der Procentgehalt des Bieres an Extract und Alkohol entnommen werden kann, sind nach folgenden Grundsätzen construirt.

Ist A das spec. Gewicht einer Mischung von Wasser mit α Procenten Alkohol, so kann die Abhängigkeit der Gröfse A von α immer durch den mathematischen Ausdruck;

$$A = 1 + N\alpha + O\alpha^2 + \ldots\ldots$$

vorgestellt werden, in welchem die Werthe der Coefficienten N, O . . . immer mehr abnehmen und worin um so weniger Glieder vorkommen, ein je einfacheres Gesetz der Abhängigkeit zwischen A und α die Beobachtung zu erkennen giebt. Aber auch bei verwickelterem Gesetze werden die Glieder mit höheren Potenzen von α unberücksichtigt bleiben können, wenn α sehr klein ist, wenn man es also mit geringen Procentgehalten zu thun hat. Enthält die Mischung auch noch β Procente Zucker, welche auf A ebenfalls Einflufs üben, so ist

$$A = 1 + N\alpha + O\alpha^2 + \ldots + N'\beta + O'\beta^2 + \ldots$$

und unter der Voraussetzung niederer Procentgehalte

$$A = 1 + N\alpha + N'\beta$$

Ebenso ist die Gröfse B der Ablenkung eines Lichtstrahles durch die Mischung von Wasser, Alkohol und Zucker abhängig von α und β, also

$$B = m + n\alpha + n'\beta$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergeben sich die Werthe von α und β

$$\alpha = P.A + Q.B + R$$
$$\beta = p.A + q\ B + r \qquad \text{(a.)}$$

Wären die Coefficienten P, Q, R, p, q, r bekannt, so liefse sich, wie man sieht, aus Beobachtung des spec. Gewichtes mittelst der Senkwage und der Ablenkung des Lichtes mittelst des Instrumentes von Steinheil der Procentgehalt α und β an Alkohol und Zucker aus den Gleichungen (a) berechnen. Macht man die beiden erwähnten Bestimmungen des spec. Gewichtes und der Ablenkung des Lichtes an drei Mischungen von geringem, aber bekanntem Procentgehalt, so erhält man den Werth von P, Q, R, p, q, r, indem man die bekannten Werthe für α, β, A und B in obige Ausdrücke einsetzt und die Gleichungen in Beziehung auf jene Coefficienten auflöst. Sind P, Q, R, p, q, r aus Messungen bestimmt, die bei der Temperatur T vorgenommen wurden, und haben sich bei der Temperatur T' die Coefficienten P' Q' R' p' q' r' ergeben, so sind die Unterschiede in diesen Coefficienten für 1° C.

$$\frac{P' - P,}{T - T'} \quad \frac{Q' - Q,}{T - T'} \quad \frac{R' - R}{T - T}$$

$$\frac{p' - p,}{T - T} \quad \frac{q' - q,}{T - T} \quad \frac{r' - r,}{T - T}$$

Für eine Temperatur T' + t hat man demnach:

$$\alpha = A\left\{P' + \frac{t}{T-T'}(P'-P)\right\} + B\left\{Q' + \frac{t}{T-T'}(Q'-Q)\right\} + R' + \frac{t}{T-T'}(R'-R)$$

$$\beta = A\left\{p' + \frac{t}{T-T'}(p'-p)\right\} + B\left\{q' + \frac{t}{T-T'}(q'-q)\right\} + r' + \frac{t}{T-T'}(r'-r)$$

Es ist klar, wie man nach diesen Ausdrücken sich Tafeln berechnen kann, in welchen A und B die Eingänge bilden, so

dafs man für die verschiedenen Angaben des Gewichtsprocentenaräometers die Werthe der Glieder:

$$A\left\{P' + \frac{t}{T-T'}(P'-P)\right\} = I \text{ und } A\left\{p' + \frac{t}{T-T'}(p'-p)\right\} = II$$

für die verschiedenen Angaben der Theilung, welche die Ablenkung des Lichtes mifst, die Glieder:

$$B\left\{Q' + \frac{t}{T-T'}(Q'-Q)\right\} = III \text{ und } B\left\{q' + \frac{t}{T-T'}(q'-q)\right\} = IV$$

unmittelbar findet. Die Werthe der constanten Glieder

$$R' + \frac{t}{T-T'}(R'-R) = V \text{ und } r' + \frac{t}{T-T'}(r'-r) = VI$$

werden am bequemsten für die Rechnung mit den Gliedern I und II oder III und IV verbunden. Steinheil berechnete die folgende Tafel für die Temperatur von 14°:

A	I	— 10° Δ I	II	— 10° Δ II
4	— 5,52	0,80	+ 1.78	— 0.06
5	67	10	85	7
6	83	9	91	6
7	98	8	17	6
4.0	— 5.14	7	+ 2.04	7
1	29	6	10	7
2	45	5	17	8
3	60	4	23	8
4	76	3	29	8
5	91	3	36	9
6	— 6.07	2	42	9
7	22	— 0.01	48	8
5,0	38	+ 0.01	55	9
1	53	1	61	9
2	69	3	68	10
3	84	3	74	10
4	— 7.00	4	80	10
5	15	5	87	10
6	31	6	93	10
7	46	7	99	10
6.0	62	9	+ 3.06	10
1	77	9	12	11
2	93	10	18	11
3	— 8.07	10	25	11
4	23	11	31	12
5	— 8.39	+ 0.12	+ 3.38	— 0.2

+ 14°.

B	III.	— 10° Δ III	IV	— 10° Δ IV
58	+ 7.49	+ 0.30	+ 3.21	— 0.23
59	62	29	26	22
60	75	28	32	23
1	87	27	37	22
2	8.00	26	42	22
3	13	25	48	23.
4	26	24	53	22
5	39	23	59	23
6	52	22	64	22
7	65	20	69	22
8	78	29	75	23
9	91	11	80	22
70	9.04	17	86	23
1	17	16	91	22
2	30	15	+ 3.96	22
3	43	14	+ 4.02	23
4	55	14	07	22
5	68	13	13	23
6	81	12	18	22
7	94	11	23	22
8	10.07	10	29	23
9	20	9	34	22
80	33	8	40	23
1	46	7	45	23
2	59	6	50	22
3	72	5	56	23
4	85	4	61	22
5	10.98	3	67	23
6	+11.10	+ 0.03	+ 4.72	— 0.23

Die Angaben des Aräometers schreiten von $^1/_8$ zu $^1/_8$ Procent, die der optischen Probe von Grad zu Grad fort. Die constanten Glieder V und VI sind mit den Gliedern III und IV verbunden. Zugleich sind die Aenderungen angegeben, welche im Werth dieser sämmtlichen Glieder für eine Temperaturveränderung von 10 Grad vorgehen. Beobachtet man das Aräometer bei einer Temperatur 14° + t, die optische Probe bei 14 + t' so ist:

$$\alpha = \text{I} + \text{Diff. I}\ \frac{t}{10} + \text{III.} + \text{Diff. III}\ \frac{t'}{10}$$

$$\beta = \text{II} + \text{Diff. II}\ \frac{t}{10} + \text{IV.} + \text{Diff. IV}\ \frac{t'}{10}$$

Zum Beispiel:

Ist die Theilung des optischen Instrumentes bei 15° vorgenommen worden und gab das Aräometer im Normalbier bei 16° 4,5 Procent an, so enthält das Bier an Alkohol

$= - 5{,}76 + 0{,}03 . \frac{2}{10} + 7{,}75 - 0{,}28 . \frac{1}{10}$

$= 1{,}968$ Procent.

an Zucker $= + 2{,}29 + 0{,}08 . \frac{2}{10} + 3{,}32 + 0{,}23 . \frac{1}{10}$

$= 5{,}65$ Procent.

Hat man Mischungen von stärkerem Gehalt, als solche in den Tafeln, den Grundsätzen ihrer Construction nach, enthalten seyn können, so hat man diese Mischung in einem bestimmten Verhältnisse mit Wasser zu verdünnen, um sie auf Procentgehalte, wie sie die Tafeln geben, zurückzuführen. Aus dem Gehalt der verdünnten Mischung an Alkohol und Zucker läfst sich leicht der Gehalt der unverdünnten Mischung ableiten *).

Klar ist übrigens, dafs man eine Tafel wie die obige für jedes individuelle optische Instrument besonders berechnen mufs, wenn man nicht bei der Theilung dieser Instrumente stets eine und dieselbe Normalflüssigkeit zu Grunde legt: Steinheil fand bei seinen Messungen einen mittleren Fehler bei Bestimmung des Procentgehaltes

an Alkohol von 0,042

an Zucker von 0,0225

Alkohol setzt zu seiner Bildung sein doppeltes Gewicht Malzzucker voraus. Man hat demnach, um die Menge des auf ein Bier verwendeten Malzes zu kennen, zu dem Gewicht des

*) Es mufs, wie man sieht, zur vollständigen quantitativen Analyse hier noch ein drittes Instrument, die Wage, hinzutreten.

Zuckers das doppelte Gewicht des Alkohols zu addiren, oder es ist der Malzgehalt $M = \beta + 2\alpha$.

Wir haben die Darstellung der Steinheilschen Methode der quantitativen Analyse ganz von der praktischen Seite gegeben, weil wir es als den grofsen Vorzug einer theoretischen Ansicht betrachten, wenn sie zugleich mit einer so vollkommnen Durchführung einer technischen Anwendung in's Leben tritt, wie diefs hier der Fall ist. — Für Mischungen von vier oder mehr Flüssigkeiten müfsten quantitative Bestimmungen von drei oder mehr physikalischen Eigenschaften vorgenommen werden. — Die Beschränkungen, welchen die fernere Anwendung dieser Methode unterliegen wird, sind die, dafs nur solche Eigenschaften zur Prüfung tauglich sind, welche den in Mischung befindlichen Körpern in sehr verschiedenem Grade zukommen, dafs diese Eigenschaften entweder den Körpern in isolirtem und gemischtem Zustande unverändert bleiben müssen, oder sich doch nur nach einem bekannten einfachen Gesetze ändern dürfen, dafs endlich die Messungsmethoden für diese physikalischen Eigenschaften nicht schwieriger und zeitraubender seyn dürfen, als die bereits bekannten Methoden der quantitativen Analyse mit der Wage, deren Resultate an Genauigkeit kaum etwas zu wünschen übrig lassen.

Die metastatischen Thermometer von *Walfredin*.

Der Fortschritt, welcher von Walfredin in Paris in der Kunst, sehr empfindliche Thermometer, aber zugleich von sicherer praktischer Anwendung, zu fertigen, dürfte besonders für die Leser dieser Annalen von Interesse seyn. — Walfredin bemerkt, dafs an Thermometern, welche zu seinen Untersuchungen brauchbar seyn sollen, die Scalen nie anders, als auf dem Glasstiele selbst, aber auch hier nicht unmittelbar zur Wärmemessung brauchbar auf-

getragen werden können. Er giebt an, dafs man vielmehr durch das gewöhnliche Calibriren, mittelst des Quecksilberfadens mit grofser Sorgfalt aneinander stofsende Räume von gleichem Inhalt abaichen, diese Räume dann mittelst einer Theilmaschine unterabtheilen müsse. Zum praktischen Gebrauch einer solchen willkürlichen Scala mufs eine Hülfstafel entworfen werden.

Unter den verschiedenen Formen der Behälter, giebt Walfredin der cylindrischen den Vorzug, die dann am dauerhaftesten wird, wenn sie mit dem Stiele gleichen Durchmesser hat. — Auch bei der gröfsten Vorsicht, die man bei Bestimmung des Nullpunktes anwendet, wird sich derselbe einige Zeit nach Anfertigung des Thermometers erhöhen. Man mufs daher den Nullpunkt eines Instrumentes öfters revidiren, dabei aber nicht nur das Gefäfs, sondern auch den Stiel bis zum Quecksilberniveau in schmelzenden Schnee bringen, von welcher das gebildete Wasser aber sogleich abgeleitet werden mufs.

Da bei Bestimmung des Siedpunktes die ganze Röhre den Dämpfen siedenden Wassers exponirt werden mufs, so glaubt Walfredin, dafs es nicht gerathen sey, die Thermometerstiele länger als drei bis vier Decimeter, d. i. 11 — 14¾ Par. Zolle zu nehmen, weil der Dampf in einer gewissen Entfernung vom Ausgangspunkt schon kühler sey. — Da aber hiernach ein Grad bei einem solchen Thermometer nur einen sehr kleinen Raum einnimmt, so hat man, um empfindlichere Beobachtungen für die ganze Scala von 0 bis zum Siedpunkt des Quecksilbers möglich zu machen, sogenannte Thermometerspiele verfertigt, d. h. eine Reihe von Thermometern von der oben angegebenen Länge, deren jedes nur etwa 15° umfafst, das erste von 0° — 15°, das zweite von 15° — 30° u. s. w. Die grofsen Schwierigkeiten, welche die Anfertigung einer solchen Thermometerreihe darbietet, welche sämmtlich untereinander vergleichbar seyn sollen, hat Walfredin durch Erfindung seines *metastatischen* Thermometers umgangen, welches nun beschrieben werden soll.

Man denke sich zuerst das Instrument als gewöhnliches Thermometer, aber so eingerichtet, dafs seine ganze Länge einen Temperaturunterschied von 0° bis 15° entspricht. Es wird dann, wenn das Instrument die Temperatur 15° angenommen hat, eine gewisse Menge Quecksilbers über dem Nullpunkt der Scala stehen. Diese ganze Menge denke man sich nun durch stärkeres Erhitzen in eine Kammer getrieben, welche der Künstler am oberen Ende des Thermometers angebracht hat und dann durch einen Ruck vom Quecksilberfaden in dem Stiele getrennt, eine Operation, die sich ohne Schwierigkeit bewerkstelligen läfst, so wird nun das übrige Quecksilber bei 15° auf 0° stehen und das Thermometer für die Temperaturen von 15° bis 30° brauchbar seyn. Man sieht, dafs auf diese Weise das einzige Instrument ein ganzes Thermometerspiel vorstellt. Es versteht sich übrigens, dafs eine so genaue Abmessung der loszutrennenden Quecksilbermenge, wie sie oben gedacht wurde, nicht möglich ist, dafs man vielmehr jedesmal das Thermometer in seinem neuen Zustand in zwei Vergleichungsflüssigkeiten bringen und mit einem Normalthermometer vergleichen mufs.

Die Wiedervereinigung des in der oberen Kammer zurückgehaltenen Quecksilbers mit dem übrigen, geschieht sehr leicht durch Erhitzen bis zur Berührung beider Quecksilbermengen und allmäliges Abkühlen. — Ein solches metastatisches Thermometer gestattet das Ablesen bis auf Hundertel eines Centigrades, und der Fehler wegen der Parallaxe ist wegen des grofsen Ganges von geringerem Belange.

Ein noch empfindlicheres Thermometer ist das *metastatische Weingeistthermometer*, welches nur zu genauer Beobachtung ganz geringer Temperaturschwankungen angewendet wird. Die Röhre dieses Instrumentes nimmt Walfredin bei 2 — 3 Decimeter Länge so fein, dafs sie mit Quecksilber auf die gewöhnliche Art gar nicht zu füllen wäre. Alkohol nimmt sie dagegen recht gut auf, und wenn die Innenwand der Röhre von Alkohol

benetzt ist, so gleitet auch ein Quecksilbertröpfchen hinein, dessen sich Walfredin als Zeiger bedient; indem es, einmal in die Röhre gebracht, sich je nach der Zusammenziehung oder Ausdehnung des Alkokols rasch in der Röhre bewegt. — Wenn das Gefäfs 4 — 5 Millim. im Durchmesser und 8 — 10 Millim. Länge hat, so giebt eine Ausdehnung des Alkohols um die ganze Länge der Röhre ungefähr einen Centigrad an, so dafs man mit Leichtigkeit bis auf $^1/_{1000}$ Grad beobachtet. — Um aber nun das Instrument für verschiedene Temperaturen reguliren zu können, ist in der oberen Kammer ein seitlicher Sack angebracht, grofs genug, um das Quecksilbertröpfchen aufzunehmen. Nachdem man durch Erhitzen in eine Probeflüssigkeit von bekannter Temperatur eine hinreichende Menge Alkohol hat in die obere Kammer treten lassen, schüttet man den Quecksilbertropfen aus der Kammer in die Röhre und trennt so die obere Alkoholmenge von der unteren. Die Unregelmäfsigkeit in der Ausdehnung des Alkohols, in verschiedenen Temperaturen, ist hier von keinem Einflufs, weil das Instrument für jeden Temperaturgrad besonders regulirt wird. — Walfredin empfiehlt sein Instrument besonders für die feinen Unterschiede in der Bestimmung der Temperatur des Blutes.

Ueber das unsichtbare Licht, Photographie, Thermographie, Elektrographie u. s. w.

Bequerel fand bekanntlich, dafs, wenn eine jodirte Silberplatte in der camera obscura der Wirkung der Lichtstrahlen nicht so lange ausgesetzt war, dafs schon ein Bild hätte zu Stande kommen können, dieses Bild sich sehr schnell entwickelt, wenn man auf jene Platte durch rothes Glas gegangene Lichtstrahlen wirken läfst. Bequerel hegte dabei, wie die übrigen Physiker, die Ansicht, dafs das rothe Licht eine selbstständige Wirkung auf Jodsilber nicht hervorbringen könne, und er unter-

schied die blauen und violetten Strahlen unter dem Namen der *anfangenden* (rayons excitateurs) von den rothen oder *fortsetzenden* Strahlen (rayons continuateurs).

Der vorige Jahresbericht in diesen Annalen enthält eine Arbeit Mosers, worin dieser Physiker nachweist, dafs alle Strahlen des Spectrums Wirkungen auf Jodsilber hervorbringen können, indem, wenn die blauen und violetten Strahlen nur hinlängliche Zeit gewirkt haben, auch die gelben und grünen Strahlen als continuateurs dienen können. Moser suchte ferner darzuthun, dafs das Silberjodid keine chemische Zersetzung, sondern nur eine isomere Veränderung erleide, da ja fortgesetzte Lichtwirkung das geschwärzte Jodsilber wieder braun und roth färbe, auch eine Stärkeauflösung nicht die geringste Entbindung von Jod anzeige. Endlich schien sich zu ergeben, dafs nur die äufsere Oberfläche der Jodsilberschichte durch das Licht verändert werde. Diese Sätze begründete Moser, um eine Anwendung auf den Prozefs des Sehens zu machen, um das Sehen als durch eine, den angeführten Processen ähnliche Veränderung in der Oberfläche der retina bedingt, zu erklären.

Der physiologische Gesichtspunkt trat jedoch bald in den Hintergrund, als Moser zur Entdeckung einer ganz neuen Reihe von Erscheinungen geführt wurde. Er fand, dafs die Wirkung des Lichtes auf polirte Flächen der Art ist, dafs diese Flächen nachher Dämpfe anders condensiren, als vor der Einwirkung der Lichtstrahlen; ferner, dafs solche condensirte Dämpfe die Wirkung des Lichtes selbst fortzusetzen vermögen, dafs *Körper auch im Dunkeln, hinreichend genähert, sich aufeinander abbilden.* Da letztere Erscheinung auch eintrat ohne Temperaturdifferenz beider Körper, so erklärte Moser alsbald alle Körper für selbstleuchtend, indem er annahm, dafs die von denselben ausgesendeten Lichtstrahlen dunkel seyen, d. h. von der retina nicht empfunden würden. So weit der vorjährige Bericht.

Das Feld interessanter Erscheinungen, welches Moser

eröffnete und im Laufe eines Jahres mit neuen Thatsachen und Theorien bereicherte, ist von einer grofsen Zahl von Physikern bearbeitet worden.

Hunt und Knorr nahmen für die Entdeckung mancher Thatsachen die Gleichzeitigkeit in Anspruch, und leiteten die Entstehung der Berührungsbilder aus Wärmestrahlung her, während Karsten nach Vorgang von Ries durch die überströmende Elektricität Berührungsbilder erzeugte, und die Ansicht zu begründen suchte, dafs alle solche Bilder einer zwischen beiden Körpern eintretenden elektrischen Spannung ihre Entstehung verdankten. Wir wollen die wesentlichsten Versuche und Ansichten der genannten Physiker in einer ersten Abtheilung darzulegen versuchen. Eine zweite Abtheilung soll die Hauptzüge der gegenseitigen Kritik enthalten, die bei so verschiedenen theoretischen Ansichten über dieselben Erscheinungen nicht ausbleiben konnte. — Namentlich wollten die französischen Physiker sich nicht mit Moser's unsichtbarem Licht befreunden, und Fizeau substituirte den Moser'schen Ansichten die Behauptung, dafs die Entstehung der Berührungsbilder nur auf einer Uebertragung des anhängenden Schmutzes beruhe.

Ein gründlicherer Versuch, das unsichtbare Licht entbehrlich zu machen, rührt von Dr. Waidele her, dessen Arbeit von Moser noch nicht öffentlich gewürdigt wurde, während dieser Physiker die Ansichten von Fizeau, Hunt und Knorr bekämpfte, auch einen Einwand Herschels, dafs seine Versuche mit gefärbten Gläsern keinen wissenschaftlichen Werth hätten, zurückwiefs.

Erste Abtheilung.

Unsichtbares Licht. Photographie.

Wir wollen uns erlauben, alle Bilder, deren Entstehung nicht auf Rechnung der sichtbaren Lichtstrahlen gesetzt werden kann, *Berührungsbilder* zu nennen, wenn es auch feststeht, dafs zur Erzeugung der Bilder eigentliche Berührung nicht erforderlich ist.

Wir wählen den Namen nur, um vorerst von jeder theoretischen Ansicht frei zu bleiben. Wir beginnen mit der Arbeit Moser's, welche den Kern seiner theoretischen Ansichten enthält.

Als ausgemacht betrachtet Moser, dafs die Bilder, die man bei hinreichender Annäherung zweier Körper auch in völliger Dunkelheit und ohne das Stattfinden irgend einer Temperaturdifferenz in der Art erhält, dafs sich beim Behauchen oder bei Condensation irgend welcher Dämpfe die feinste Detailzeichnung zu erkennen giebt, von unsichtbaren Lichtstrahlen erzeugt seyen, gerade wie die so ähnlichen Daguerrischen Bilder durch Einwirkung der sichtbaren Strahlen. — Da aber Moser's eigne, sowie Bayard's Beobachtung, dafs Chlorsilber, welches kurze Zeit dem Licht ausgesetzt war, von Quecksilberdämpfen nachher geschwärzt wird, beweisen, dafs diese Dämpfe in Beziehung dieser Schwärzung und anderer Effecte das Aequivalent einer längeren Bestrahlung abgeben können; so hält sich Moser zur Annahme eines den Dämpfen inwohnenden *latenten Lichtes* berechtigt, was bei ihrer Condensirung frei werde und wirke.

Als die erste Folgerung aus dieser Annahme ergiebt sich sogleich, dafs die Verdampfung, als mit Lichtbindung begleitet, einen Effect auf Oberflächen ausüben müsse. Wirklich kann man, wie Moser angiebt, jedesmal solche Wirkungen wahrnehmen, wenn man Flüssigkeiten, welche jedoch beim Verdampfen keinen Rückstand lassen dürfen, auf Oberflächen, auf welche diese Flüssigkeiten nicht chemisch wirken, verdunsten läfst. Am sichersten gelingt nach Moser der folgende Versuch. Man tauche eine reine Thermometerkugel in sorgfältig destillirtes Wasser, und schreibe mit dem adhärirenden Tropfen auf eine rein polirte Silberplatte, ohne dafs die Thermometerkugel berührt wird. Hierauf erwärme man die Platte, so dafs die als Hauch zurückgebliebene wässerige Schrift verdampft, und setze die Platte alsdann den Dämpfen von Wasser, Quecksilber und Jod etc. aus. Stets wird man ein vollkommen deutliches Bild durch Wasser- und Queck-

silberdämpfe erhalten. Auch Joddämpfe werden ein solches geben, wenn man die Vorsicht brauchte, die Platte vorher noch den Wirkungen des sichtbaren Lichtes auszusetzen.

Moser stellt demnach den Satz auf: *Bringt man Dampf von bestimmter Elasticität und Temperatur in Berührung mit einer Platte von gegebener Temperatur, so ist hierdurch allein die Condensirung des Dampfes noch nicht gegeben; diese hängt vielmehr noch von der Lichtwirkung ab, welcher die Platte vorher ausgesetzt war,* und M. betrachtet diesen Satz um so mehr als begründet, als Dämpfe von sonst ganz verschiedenen Eigenschaften durch die Lichtwirkungen gleichmäfsig afficirt werden.

Wenn auch alle Farbenstrahlen des Spectrums Veränderungen an polirten Oberflächen erzeugen können, so lassen sich doch in der Art Veränderungen für jeden farbigen Strahl Eigenthümlichkeiten nachweisen. In der lichtähnlichen Wirkung der Dämpfe zeigen sich aber ganz ähnliche Verschiedenheiten, woraus Moser consequent weiter schliefst, dafs das latente Licht dieser Dämpfe von verschiedener Farbe sey. Da es diesem Physiker als eine interessante Aufgabe erschien, die Farbe des latenten Lichtes derjenigen Dämpfe zu finden, mit welchen bei Darstellung von Licht- und Berührungsbildern gearbeitet wird, so beschäftigte er sich zuerst damit, eine möglichst scharfe Diagnose für die verschiedenen Farbenstrahlen aufzufinden, die er jedoch glaubte unabhängig machen zu müssen von dem Urtheil der retina, um sie vielmehr auf den unbefangeneren Ausspruch der Oberfläche einer jodirten Silberplatte zu gründen.

Die erste Frage, ob die Schwärzung von Jodsilber ein Unterscheidungszeichen für Strahlen verschiedener Brechbarkeit seyn könne, verneint Moser. — Deckt man eine Jodsilberplatte zum Theil durch einen Schirm, und bringt sie dann unter eine rothe Glasglocke, so bemerkt man schon nach einigen Stunden ein Bild des Schirms auf der Platte. Es sind demnach auch die rothen Strahlen rayons excitateurs. Alle Farbenstrahlen können

eine Wirkung beginnen, nur die Zeit, welche sie bedürfen, ist sehr verschieden. — Moser bemerkt noch, dafs man die schwächere Wirkung der helleren Theile des Spectrums nicht auffallend finden dürfe, indem der intensivere Eindruck der rothen und gelben Strahlen nur einen subjectiven Grund in der gröfseren Empfänglichkeit der retina für diese Strahlen habe, und eine retina von Jodsilber sicher im Violett die hellste Stelle wahrnehmen werde.

Die zweite Frage, ob die von Bequerel entdeckte Erscheinung der Fortführung einer Lichtwirkung für die rothen Strahlen charakteristisch sey, verneint M. gleichfalls. — Wird ein Körper irgend einer Art auf so kurze Zeit über eine jodirte Silberplatte gesetzt, dafs noch keine sichtbare Veränderung des Jodids eingetreten ist, so tritt ein Bild mit allen Einzelnheiten ziemlich rasch hervor, wenn man die Platte unter violettem Glase dem Tageslicht aussetzt, wogegen unter rothem, gelbem oder orangefarbigem Glase nach langer Einwirkung nur Spuren eines Bildes auftreten. Diese und ähnliche Versuche beweisen, dafs die violetten und blauen Strahlen sich als continuateurs gerade so zu den unsichtbaren Strahlen verhalten, wie die rothen die Wirkung der violetten fortsetzen. — Moser verallgemeinert sogleich diese Resultate, indem er den Satz aufstellt, dafs wenn irgend ein Strahl des Spectrums als excitateur eine gewisse Zeit gewirkt hat, jedesmal in einem constantem Abstand davon ein Strahl von geringerer Brechbarkeit zu finden ist, der als continuateur am Kräftigsten zu wirken vermag. Nur der Umstand tritt noch hinzu, dafs die längere Anfangswirkung eines minder brechbaren Strahles die kürzere eines brechbareren ersetzen kann. — Also:

Wirkten d. *weifsen* Strahlen *kurze* Zeit, so setzen die *rothen* fort.
„ „ „ „ *längere* „ „ „ „ *gelben* u. *grünen* fort.
„ „ *blauen* „ „ „ „ „ gelben fort.
„ *unsichtbaren* „ *kurze* „ „ „ „ *grünen* u. *blauen* fort.
„ „ „ *längere* „ „ „ „ *violetten* fort.

Die dritte Frage, ob die gelben Strahlen durch die von Moser entdeckte Eigenschaft, das geschwärzte Jodsilber wieder zu röthen, charakterisirt werden, ist ebenfalls zu verneinen. Bringt man eine jodirte Silberplatte in dem Stadium, in welchem sie den Quecksilberdämpfen ausgesetzt zu werden pflegt, unter einem rothen Glase in die Sonne, so entsteht ein negatives Bild. *Bringt man dieses Bild gleich bei seinem Entstehen unter gelbes Glas, so wird es positiv*, indem die hellen Stellen geschwärzt, die geschwärzten wieder geröthet werden. Dagegen geben grüne, blaue etc. Gläser in diesem Stadium keine Wirkung. Hat man aber das negative Bild unter dem rothen Glase in der Entwicklung weiter vorschreiten lassen, so geben auch blaue und endlich violette Gläser die Wirkung der Umkehrung. — Von der umkehrenden Wirkung rothe Gläser schweigt M., zieht aber den allgemeinen Schlufs, dafs, da die Wirkung des anfangenden und fortsetzenden Schwärzens, sowie des Wiederaufhebens der Schwärzung allen Strahlen zukomme, diese drei Eigenschaften für die Diagnose der Strahlen nicht brauchbar seyen. — Dagegen macht Moser nun auf eine andere Erscheinung aufmerksam, die er für die Unterscheidung der Farbenstrahlen vorzüglich brauchbar findet.

Setzt man ein Camera-obscura-Bild im Daguerre'schen Stadium, wo es erst durch Quecksilberdämpfe sichtbar wird, dem Sonnenlicht aus, so tritt dieses Bild nicht hervor, die Jodsilberplatte wird vielmehr gleichmäfsig geschwärzt. Moser sagt, das Bild werde *nivellirt*. Ein anfangendes negatives Bild wird noch vom Sonnenlicht nivellirt, ein negatives Bild in höhern Stadien dagegen weder vom unzerlegten Licht, noch von irgend einem Farbenstrahl. Es geht vielmehr stets in ein positives Bild über. — Bilder, welche vom Tageslicht nivellirt werden, erfahren diese Veränderung auch durch violettes und blaues Licht vollkommen, durch grünes unvollkommen. — Moser giebt kein Beispiel an, in welchem rothe Strahlen ein Bild nivellirt hätten, stellt aber die folgenden resul-

tirenden Behauptungen auf: Ein Bild, welches durch kurze Einwirkung des Lichtes in der Camera auf Jodsilber erzeugt ist, wird von allen Strahlen des Spectrums nivellirt, auch durch die rothen. Wächst das Stadium des Bildes, so vermag es nach und nach die Bestrahlung der gelben, grünen, blauen, endlich selbst der violetten Strahlen zu ertragen, ohne nivellirt zu werden. Je brechbarer ein Strahl, desto gröfser seine Kraft, ein Bild zu nivelliren. Gleichsam als Probe auf seine Theorien überzeugt sich M., dafs die unsichtbaren Strahlen, als die brechbarsten, auch am Stärksten nivelliren. Sowohl Daguerrische, als Berührungsbilder, waren, wenn sie über reinen Kupfer-, Silber-, Goldplatten längere Zeit gelegen hatten, vollständig nivellirt. Niemals wird ein Bild der unsichtbaren Strahlen am Tageslicht nivellirt. Hieraus läfst sich nach Moser schliefsen, dafs Sonnen- und Tageslicht die unsichtbaren Strahlen *nicht enthält;* und es wird dieses Resultat dadurch noch wahrscheinlicher gemacht, dafs blaue Strahlen nie im Stande sind, Bilder, die durch kurze Einwirkung des reinen Sonnenlichtes begonnen wurden, fortzusetzen.

Die Moser'sche Diagnose der Farbenstrahlen wäre demnach:

I. Strahlen, welche Bilder im Daguerrischen Stadium *nicht* nivelliren.

a) Strahlen, welche Bilder vor dem Daguerrischen Stadium rasch entwickeln . . . . . *roth.*

b) Strahlen, welche Bilder vor dem Daguerrischen Stadium nivelliren . . . . . *gelb.*

II. Strahlen, welche Bilder im Daguerrischen Stadium nivelliren.

a) Strahlen, welche ein entwickeltes, negatives Bild nicht mehr nivelliren . . . . . *grün.*

b) Strahlen, welche ein entwickeltes, negatives Bild vollständig nivelliren . . . . . *blau, violett* und *weifs.*

Noch fehlt dieser Diagnose die Unterscheidung zwischen blauen und weifsen Strahlen. Es kann nun genügen, anzuführen,

dafs die Wirkung des Quecksilberdampfes stets unter I, b fällt. Das latente Licht dieses Dampfes ist also *gelb*.

Der Joddampf nivellirt die Bilder des Daguerrischen Stadiums und selbst entwickelte negative Bilder; seine Wirkung fällt unter II, b, sein latentes Licht ist *blau* oder *violett*. M. zieht aus diesen theoretischen Deductionen den Schlufs, dafs die Jodirung einer Silberplatte für Erzeugung von Bildern der unsichtbaren Strahlen eben so unnütz sey, als wenn man vor Erzeugung eines Daguerrischen Lichtbildes die Platte der Bestrahlung von rothem Licht aussetzen wollte, ein Schlufs, den die Versuche Mosers bestätigen. Die Wirkung des Wasserdampfes fällt unter II, b, das latente Licht desselben ist daher weder roth, noch gelb, noch grün; ob es blaues, weifses oder unsichtbares Licht sey, läfst M. noch unentschieden. Als eine praktische Consequenz seiner Theorie giebt M. noch das folgende Beispiel. Bekannt ist, dafs, wenn man eine Silberplatte der Bestrahlung blauer Strahlen aussetzt, ein Bild am Raschesten angefangen wird; zur schnellen Fortsetzung bis zum Entstehen eines negativen Bildes taugen vorzüglich die rothen, zur raschen Umkehrung dieses negativen Bildes in ein scharfes, positives Bild die gelben Strahlen. Aehnliche Wirkungen mufs man für unsichtbares Licht erhalten, wenn man die Bilder desselben erst Quecksilber-, dann Joddämpfen aussetzt und es empfiehlt sich dieses Verfahren in der That durch schnell erhaltene und vollkommene Resultate. Es kann jedoch diese Analogie nicht als ein Prüfstein der Moser'schen Theorie dienen, da sie vielmehr als Grundstein gebraucht worden ist.

Die Frage über Identität der Wärme- und Lichtstrahlen, die schon so oft angeregt worden ist, ist neuerdings wieder von Melloni in zwei geistreichen Abhandlungen und von Moser berücksichtigt worden. Jeder dieser beiden Physiker behandelte die Frage von dem Standpunkt seiner experimentalen Anschau-

ungen aus, so dafs Moser diese Frage mit der andern über Entstehung der Berührungsbilder in Verbindung brachte.

Melloni nimmt an, dafs die Licht- und Wärmestrahlen sich nur durch die Länge der Aetherundulation unterscheiden. Er hat gefunden, dafs auch die blauen und violetten Strahlen nicht frei von Wärme sind, dafs es keinen durchsichtigen Körper giebt, der vollkommen adiatherman wäre; dafs endlich, wenn man die dunkeln Wärmestrahlen in den verschiedenen Theilen des Spectrums absondert, die Wärme nach den weniger brechbaren Strahlen hin stetig zunimmt. Melloni schliefst hieraus, dafs die Effecte der Wärme die allgemeinste Wirkung jeder Aetherbewegung seyen. Die Wirkungen des Lichtes aber sind so verschieden, dafs zwei Personen verschiedene Grenzen des Spectrums auf der violetten Seite wahrnehmen, dafs für die eine rothes Licht ist, was für die andere in blau und grün übergeht. Gleiche Verschiedenheit zeigen die chemischen Strahlen. Eine Substanz giebt das Maximum der Intensität im Indigo, eine andere im Violett. Melloni hält dafür, dafs alle die äufserst mannigfaltigen Erscheinungen der Diffusion, Transmission, Refraction und Absorption der Licht- und Wärmestrahlen sich unter die einfachsten Gesichtspuncte bringen lassen, wenn man die folgenden Sätze annimmt.

1) Die Wärme, welche in den von diesen Strahlen getroffenen Körpern entwickelt wird, besteht in der von den Aetherpulsationen den wägbaren Materien mitgetheilten Bewegungsgröfse; 2) das Licht in den mit einer gewissen Reihe von Aetherschwingungen synchronen Molecularoscillationen der Netzhaut, 3) die chemische Action in der Trennung der Atome, veranlafst durch die ungemeine Heftigkeit, mit welcher zuweilen die synchronen Vibrationen der Körper vor sich gehen.

Es folgt aus diesen Voraussetzungen, dafs alle Körper, welche Licht durchlassen, auch für die Wärme durchsichtig sind, aber nicht umgekehrt. Die Versuche Mellonis bestätigen diefs.

Papier ist weifs, Wasser farblos, weil ersteres mit allen für unser Auge wahrnehmbaren Strahlen synchronisch schwingt, letzteres diese Schwingungen alle gleichförmig durchläfst. Die dunkeln Wärmestrahlen werden aber von Papier nicht zerstreut, von Wasser nicht durchgelassen, Papier und Wasser haben daher im allgemeineren Sinne eine Farbe, die jedoch unser Auge nicht wahrnimmt. Nach diesen Voraussetzungen schliefst Melloni, dafs die Wärme der einzig sichere Mafsstab sey, um die Intensitäten der Sonnenstrahlung oder irdischer Strahlenquellen zu messen. In einer andern Arbeit bemerkt Melloni, dafs die Farben der Körper nur in der Fähigkeit dieser Körper begründet seyen, synchronisch mit irgend einem Farbenstrahl zu vibriren. Da aber das Gelbe im Spectrum auf unser Auge den lebhaftesten Eindruck macht, so kann nach dieser Ansicht die Farbe der retina nur gelb seyn. Melloni macht auf den Sömmeringschen Fleck auf der Netzhaut aufmerksam, der deutlich gelb erscheint, von diesem an nimmt die retina nach allen Seiten hin an Dicke ab, wefswegen sie sich in demselben Mafs der Farblosigkeit nähert. Die gelbe Farbe tritt jedoch wieder hervor, wenn man die dünneren Theile der Netzhaut zusammenfaltet. Bekannt ist, dafs der Sömmeringsche Fleck mit zunehmendem Alter des Auges blasser wird. In demselben Mafse müfste nach Melloni die Empfindlichkeit des Auges für die gelbe Farbe abnehmen, also allen weifsen Körpern ein blauer Ton sich beimengen, wenn die Natur dieser Anordnung nicht durch Färbung der Krystalllinse vorbeugte, welche in zunehmendem Alter des Auges merklich gelb wird. Die Summe der gelben Färbung von Krystalllinse und Netzhaut ist nach Melloni in jedem Alter gleich.

Moser nimmt für die Lichtstrahlen im Allgemeinen und damit auch für die von ihm entdeckten unsichtbaren die volle Selbstständigkeit in Anspruch. Er zeigt unwiderleglich, dafs die Erscheinungen die Annahme der Identität von Licht und

Wärme vorerst noch zurückweisen. Während die Wärme sich in leitenden Substanzen nach allen Seiten hin verbreitet, sind die Lichtbilder von der höchsten Schärfe im Detail. Moser setzte eine Jodsilberplatte dem Sonnenlicht aus und rieb sie, nachdem sie geschwärzt war, mit Baumwolle ab. Sie zeigte sich aufs Neue gegen Licht empfindlich und dieser Versuch konnte 7—8mal wiederholt werden; das Licht durchdrang im Laufe eines Sommers nicht die Jodsilberschichte, deren Dicke Dumas zu einem Milliontel eines Millimeters anschlägt. Das Mondlicht ist nach Moser ganz frei von Wärme, und bringt auf Jodsilberplatten Bilder hervor, während das warme rothe Licht des Sonnenspectrums nur äufserst langsam einwirkt. Die Wärme wirkt immer in gleicher Qualität, während bei den Lichtbildern positive und negative Phasen auftreten. Das Licht wirkt kräftiger ein auf eine mit Oel überzogene Jodsilberplatte, während die Oele nach Melloni die Wärme nur in geringem Grade durchlassen. Moser überzog eine jodirte Silberplatte zur Hälfte mit einer Schicht Olivenöls und setzte sie dann der Einwirkung des Lichtes in der Camera obscura aus. Stets war das Bild unter der Oelschicht weiter vorgeschritten, als auf dem freien Jodsilber. Die Wärme giebt dem Jodsilber eine milchweifse Farbe, das Licht schwärzt es. Nur die durch unsichtbare Lichtstrahlen erzeugten Bilder treten, wie Moser zugiebt, durch Erwärmung der Metallplatte bis zum Anlaufen, hervor; allein diese Wirkung setzt Moser auf Rechnung des latenten Lichtes des Sauerstoffs.

Thermographie.

Die Ansicht, dafs die Berührungsbilder Thermographieen seyen, ist hauptsächlich von Knorr in Kasan aufgestellt und wir wenden uns nun zu dessen Arbeiten. Knorr hat Gold-, Silber-, Kupfermünzen, geschnittenen Stahl, gravirte Kupferplatten, Glas mit matteingeschliffenen Buchstaben, geschnittenen

Topas, Jaspis, Kork, Papier, Glimmer etc. auf Silber, Kupfer, Messing, Glimmer, Glas und Quecksilber sich abbilden lassen, stets mit gutem Erfolg. Er findet indefs, dafs die Berührungsbilder im Detailgehalt stets hinter den Daguerrischen Bildern weit zurückstehen. Ferner giebt K. an, dafs man die Gegenstände und Platten bei Darstellung der Berührungsbilder stets rein erhalten müsse, weil behauchte oder fettige Objecte zwar auch dauernde Bilder auf den Platten zurücklassen, deren Entstehung aber ganz abweichender Art ist von der Bildung derjenigen Bilder, welche Knorr vorzüglich in Betracht nehmen wollte. In Beziehung auf die Berührungsbilder von sorgfältig gereinigten Platten und Objecten ergab sich:

1) Durch Vergröfserung des Temperaturunterschiedes zwischen Platte und Object wird die zur Abbildung nöthige Zeit verkürzt, und es ist dabei gleichgültig, welcher der beiden Körper die höhere Temperatur hat.

2) Durch Erhöhung der Temperaturdifferenz und Erhöhung der Temperatur überhaupt kann man Bilder erhalten, welche ohne Anwendung von Dämpfen sichtbar sind. Diese Bilder nimmt Knorr, als von den Moser'schen wesentlich verschieden, als seine Entdeckung in Anspruch und nennt sie *Wärmebilder.*

Solche Bilder erhielt Knorr von Stahl und Jaspis auf Kupfer, Silber, Messing, einige sogar auf Glimmer. Er findet, dafs diese Bilder, namentlich die auf Silberflächen, durch das Tageslicht eine Schwächung erleiden, die übrigens noch schneller durch starke Erhitzung herbeigeführt werden kann. Es ist zur Erzeugung dieser Wärmebilder nicht nöthig, dafs sich beide Körper unmittelbar berühren, wohl aber, dafs sie recht reine Oberflächen haben. Die Oberflächen der Platten zeigen sich vorzüglich an den Stellen verändert, an welchen der abzubildende Körper vertieft war, und an diesen Stellen condensiren sie Quecksilberdämpfe schwächer, als an den unveränderten

Stellen. Die beste Methode der Erzeugung der Wärmebilder ist nach Knorr die folgende: Ueber die Flamme einer Berzelius-schen Weingeistlampe wurde eine dünne Kupferplatte von 20 Quadratzoll Gröfse gelegt. Auf diese kamen die Platten, auf welchen das Bild entstehen sollte, von 5 Quadratzoll Gröfse und hierauf die abzubildenden Objecte. Das Ganze wurde erhitzt, bis eine gut polirte Kupferplatte merkliche Farbenveränderung zeigte, dann die Lampe gelöscht und die Objecte sogleich abgenommen. Die guten Wärmebilder, die man auf diesem Wege jedesmal erhielt, zeigten insbesondere auf Kupferplatten überraschende Farbenspiele, indem man bald rothgelben Grund mit gelbgrauen Schriftzügen, violetten Grund mit rothen Buchstaben, silbergrauen Grund mit rothen Buchstaben erhielt. Die Bilder sind stets von den Daguerreschen dadurch charakteristisch verschieden, dafs nur die Ränder, nie aber die leiseren Modulationen im Inneren der Zeichnung abgebildet erscheinen. Um den Einflufs der Verschiedenheit der Wärmestrahlung bei Erzeugung der Bilder darzuthun, führt Knorr noch den folgenden Versuch an: Eine frisch gravirte, möglichst reine Messingplatte bei welcher die Vertiefungen, die unvermeidlichen Rauhheiten abgerechnet, gleiches Aussehen mit der Grundfläche hatten, wurde auf Kupfer abgebildet, der Grund des Bildes, sowie die Buchstaben erschienen ziemlich einerlei silbergrau. Als einige der gravirten Buchstaben in den Vertiefungen mit Tusche geschwärzt worden waren, bildeten sich in einem neuen Wärmebilde diese Buchstaben roth, die andern aber silbergrau ab.

Noch fügen wir zwei Thatsachen an, die Knorr fand, und welche in Beziehung der Moserschen Kritik der Knorr'schen Arbeit von Wichtigkeit sind, nämlich, dafs zur Hervorbringung der unmittelbar sichtbaren Bilder oder Thermographieen die Temperatur nicht überschritten werden darf, bei welcher der Stahl gelb anläuft, und dafs bei öfterem Gebrauche die Platten

bis in eine gewisse Tiefe so verändert werden, dafs sie zur Hervorbringung von Wärmebildern nicht weiter tauglich sind.

3) Knorr liefs in einem Calorimeter bei 0° Stahlstempel, Jaspispetschaft, Glas mit eingeschliffenen Buchstaben, mit Platten der verschiedensten Art 8—9 Stunden lang in Berührung ohne je bei Anwendung von Jod- und Quecksilberdämpfen, ein Bild zu erhalten. *Haben also Platte und Object die gemeinschaftliche Temperatur des Eispunktes, so entstehen keine Moserschen Bilder.*

Die unter 1 und 2, namentlich aber die unter 3 angeführten Erfahrungen haben Knorr bestimmt, die Entstehung aller Berührungsbilder durch *Wärmestrahlung* für wahrscheinlich zu halten. Selbst wenn bei gleicher Temperatur des Objectes und der Platte noch Bilder nachzuweisen wären, so würde die Ansicht Prevost's über das bewegliche Gleichgewicht der Wärme die Annahme unsichtbarer Lichtstrahlen dennoch überflüssig machen. Knorr drückt seine Ideen ungefähr in folgender Weise ans: Wird ein Körper A der polirten Oberfläche eines Körpers B bis auf eine sehr kleine Entfernung genähert, so bewirkt der gegenseitige Austausch der Wärme zwischen beiden Körpern eine Veränderung in der Beschaffenheit der polirten Oberfläche beider Körper bis zu einer sehr geringen Tiefe. Befinden sich auf der Oberfläche des Körpers A Stellen, für welche der Austausch der Wärme verschieden ist von dem an andern Stellen, so ist auch die stattfindende Veränderung in der Oberfläche von B an den entsprechenden Stellen verschieden. Es entsteht hierdurch ein Bild von A auf B, welches bei einer gewissen Totalmenge ausgetauschter Wärme durch Dämpfe sichtbar gemacht werden mufs, dagegen bei einem gewissen gröfseren Totalaustausch unmittelbar sichtbar wird. Dabei mufs die Temperatur t beider Körper in einer gewissen Zeit T auf t' gebracht werden, wenn ein Bild entstehen soll. Innerhalb gewisser Grenzen kann t' abnehmen, wenn T in gleichem Ver-

hältnifs wächst, so dafs ein Bild entsteht, wenn innerhalb einer nicht zu langen und nicht allzukurzen Zeit T ein bestimmter Totalaustausch von Wärme proportional dem Product T.t' stattgefunden hat.

Robert Hunt erzeugte Berührungbilder auf ähnlichem Wege wie Knorr. Er copirte Münzen auf Metallplatten, ausgeschnittene Papierfiguren, Druckschrift auf Kupferplatten und Glas, Rosenblätter auf Zinn u. s. w. Hunt schreibt die Entstehung der Bilder thermischen Einflüssen zu, ohne gerade diese Ansicht mit experimenteller Durchführung zu begründen Wir geben daher nur noch die Beschreibung eines eignen thermographischen Verfahrens, welches nach Hunt besonders zarte Abdrücke von Kupferstichen, Holzschnitten u. s. w. liefern soll.

Eine gut polirte Kupferplatte wird mit salpetersaurem Quecksilber abgerieben und dann gut gewaschen, um alles gebildete salpetersaure Kupfer zu entfernen. Wenn die Platte trocken ist, bearbeitet man ihre Oberfläche mit etwas Quecksilber auf weichem Leder zu einem vollkommnen Spiegel.

Das zu copirende Blatt wird alsdann sanft auf die Spiegelfläche ausgebreitet, und, nachdem einige Blätter weifses Papier darüber gelegt worden, durch eine Glasplatte geprefst und ein oder zwei Stunden in Berührung mit dem Metall gelassen. Erwärmt man *ganz gelinde*, so kann die Zeit der Berührung abgekürzt werden. Setzt man alsdann die Platte den langsam entwickelten Quecksilberdämpfen aus, so erscheint nach wenigen Secunden das Bild des Kupferstichs, indem der Quecksilberdampf die den weifsen Parthien entsprechenden Stellen beschlägt. Nun wird die Platte Joddämpfen ausgesetzt, welche die den dunkeln Theilen des Kupferstichs entsprechenden Stellen, die vom Quecksilberdampf frei blieben, schwärzt, wodurch das Bild vollendet wird.

Elektrographie.

Karsten legte eine Münze auf Spiegelglas, welches seinerseits auf einer nicht isolirten Metallplatte ruhte und liefs aus dem Conductor einer Elektrisirmaschine Funken in die Münze schlagen, die von dieser wieder nach der Metallplatte übergingen. Nach hundert Umdrehungen der Maschine erschien die Glasplatte unverändert, gab aber beim Behauchen das vollständigste Detail eines Bildes der Münze. Das Bild zeigte sich um so deutlicher, je öfter das Ueberschlagen eines Funkens von der Münze zu dem Metallblech stattfand. Dafs ein fortdauerndes Ueberströmen der Elektricität von Vortheil ist, zeigte sich bei Anwendung von Halbleitern anstatt der Glastafel, indem auf diesen die Bilder mit grofser Schärfe hervortraten, während die Elektricität langsam entwich. Man erhält daher durch dieselbe Anzahl von Umdrehungen ein schärferes Bild, wenn man die Eletkricität unmittelbar übertreten läfst, als in dem Falle, wenn man die Elektricität erst in einer Flasche ansammelt und dann plötzlich auf die Münze sich entladen läfst. Auch auf Metallplatten konnten Bilder erzeugt werden. Es mufste jedoch hier die Schnelligkeit des Ueberströmens der Elektricität durch dazwischengelegtes, geöltes Papier, durch dünne Glas- oder Glimmerplättchen gehemmt werden. Nach 15—20 Umdrehungen erhält man ein Bild um so schärfer, je feiner der zwischen die Metalle gebrachte Isolator war. Karsten wendete die mannigfaltigsten Körper als Platten an: weifse und farbige Gläser, Marmor, Achat, Porphyr, Granit, Glanzpapier, Holz, Horn, Harz, Silber, Kupfer, Messing, Weifsblech, Stahl, Zink und verschiedene Legirungen.

Auf einer Platte von polirtem schwedischem Diorit, der aus Albit, Hornblende und eingesprengten Stücken von Magneteisenstein besteht, erhielt er, wenn Glimmer eingeschaltet wurde, nur auf den Theilen des Magneteisensteins, wenn dagegen Glimmer

dazwischen gelegt wurde, nur auf Albit- und Hornblendetheilchen die Züge des Bildes. Man sieht, dafs hiernach die Entstehung der Bilder ein Urtheil über das Leitungsvermögen der Körper begründet. Wie Knorr bei Anwendung hoher Temperaturen, so erhielt Karsten, wenn eine Münze auf plattirten Silberplatten sollte abgebildet werden, durch eine *sehr grofse Anzahl von Umdrehungen* ein unmittelbar sichtbares Bild, welches gleichsam eingeätzt erschien, während die blanke Münze an den abgebildeten Theilen matt geworden war. Ein Uebergehen der Metalltheilchen durch das eingeschaltete Glimmerblättchen ist nach Fusinieris Versuchen über die Durchführung von Goldtheilchen durch eingeschaltete Silberplatten denkbar. Karsten nennt die am positiven Conductor, als durch pannung negativer Elektricität entstandenen Abbildungen *negativelektrische Bilder*, die am negativen Conductor entstandenen dagegen *positivelektrische*, und glaubt gefunden zu haben, dafs sich erstere, bei ihrer Fixirung durch Joddämpfe auch als negative, d. h. vertiefte, letztere als positive, d. h. erhabene Bilder darstellen. Doch scheinen diese Angaben noch der Bestätigung zu bedürfen. — Wenn Karsten mehrere dünne Glasplättchen unter eine Münze brachte, so erhielt er mehrere Bilder, aber von abnehmender Stärke. Der galvanische Strom hat noch keine unzweifelhaften Resultate geliefert. Wurde eine Eisenmünze auf eine Stahlplatte gesetzt und erstere mit einem Magneten einigemal bestrichen, so zeigte sich beim Behauchen der Rand der Münze im Bild.

Ueber die Entstehungsweise der elektrischen Bilder läfst sich Folgendes angeben: die ungleiche Condensirung der Dämpfe wird nicht bedingt durch Elektricität, die etwa an einer angewendeten Glastafel haften könnte, denn das Bild wird durch Abwischen mit einem Tuche ebenso wenig, wie durch Daraufleiten entgegengesetzter Elektricität entfernt. Zudem erhält man ja, wie angegeben wurde, auch auf Metallflächen Bilder,

wo an ein Haften der Elektricität nicht gedacht werden kann. Eben so wenig kann man der Ansicht Raum geben, dafs das sichtbare elektrische Licht die Bilder erzeuge, weil die Bestrahlung mit diesem allerdings intensiven Licht nur äufserst unregelmäfsig von Statten geht. Sollten aber die unsichtbaren Lichtstrahlen diefs Bild hervorbringen, so müfsten diese Strahlen bei elektrischen Processen in ungemeiner Intensität entwickelt werden, da die zur Erzeugung der elektrischen Bilder erforderliche Zeit sehr viel kürzer ist, als die zur Entstehung Moserscher Bilder durch dessen unsichtbare Lichtstrahlen. Dennoch geben die elektrischen Bilder auf alle Art zu erkennen, dafs sie mit den Moserschen Berührungsbildern identisch sind. Beide Arten von Bildern werden durch Blau und Violett (Wasser- und Joddämpfe) hervorgebracht, durch Gelb (Quecksilberdämpfe) treten beide nicht hervor. Beide werden von keinerlei Ar. von Farbenstrahlen nivellirt. Das unsichtbare Licht zeitg also gleiche Effecte mit der elektrischen Spannung, es ist dem Sonnen- und Tageslicht nicht, dagegen allen dunkeln Körpern eigent Wir werden weiter unten zeigen, welche Ansicht Karsten sich hieraus über die Entstehung der Bilder und das unsichtbare Licht gebildet hat.

Zweite Abtheilung.

Gegenseitige Kritik.

Zur Widerlegung der thermographischen Theorieen von Hunt und Knorr führt Moser an, dafs durch die überall hin sich verbreitenden Wärmestrahlen die Erzeugung einer im Detail scharfen Zeichnung einmal für ihn undenkbar sey. Dafs aber durch Temperaturerhöhung die Erzeugung der Bilder gefördert werde, müsse man ganz natürlich finden, wenn man bedenke, dafs die Körper durch Erhitzung zum Glühen kommen und doch schwerlich eine plötzliche Lichtausstrahlung eintrete. Man müsse vielmehr den Versuchen zu Folge annehmen, dafs die

Körper bei jeder Temperatur Licht ausstrahlen, dessen Intensität mit dem Steigen der Erwärmung wachse, während die Brechbarkeit abnehme. Durch Oelschichten, welche die Wärmestrahlen schlecht leiten, gehe das unsichtbare Licht sehr wohl, während das dünnste Glimmerblättchen sie so lange zurückhalte, bis durch Erwärmung ihre Intensität bedeutend gesteigert sey.

Den Vorwurf Herschels, dafs seine Versuche mit farbigen Gläsern unverständlich seyen und Nichts entscheiden könnten, da diese Gläser kein homogenes Licht gäben, weist Moser mit folgenden Gegengründen zurück: wenn man eine Wirkung des weifsen Lichtes auf chlorjodirtes Silber in der Zeit 1 erhalte, so erhalte man dieselbe Wirkung:

unter violettem	Glase	in	der	Zeit	=	3,75
„ grünem	„	„	„	„	=	225
„ gelbem	„	„	„	„	=	900
„ rothem	„	„	„	„	=	2700.

Wolle man nun die Wirkung unter gelbem oder rothem Glase auf Rechnung des mit durchgehenden weifsen Lichtes setzen, so sey schwer einzusehen, warum bei der Verwandlung eines Bildes vom Daguerreschen Stadium aus die rothen Gläser auf einmal um so vieles stärker wirkten, als die violetten. Auch lassen die rothen Gläser ein Bild vor dem Daguerreschen Stadium sehr rasch negativ hervortreten, eine Wirkung, welche die grünen, blauen, violetten Gläser ebenfalls nicht zeigen. Als schlagenden Beweis dafür, dafs man an der Wirkung farbiger Gläser die Wirkung der homogenen Farbenstrahlen studiren könne, dürfte die Thatsache anzusehen seyn, dafs farbige Gläser von sehr mangelhafter Homogenität doch qualitativ stets dieselben Erscheinungen zeigen, wie die allerhomogensten derselben Farbe. Moser führt noch an, dafs die Farbenstrahlen des Spectrums keineswegs so leicht homogen zu erhalten wären, und dafs, wolle man eine vollständige Reinheit herbeiführen, die Intensität derselben allzu sehr abnähme. Die

Zeit der Versuche würde dadurch verlängert und die störende Einwirkung fremdartiger Einflüsse, wie des Sauerstoffs, vermehrt.

Daguerre hat angegeben, dafs ein Hauptgrund, warum Lichtbilder noch oft mifslängen, in der unvollkommnen Politur gelegen sey. Es bleibe eine Fettschicht zurück, welche jede photogenische Wirkung schwäche, ferner setze sich bei den Temperaturveränderungen der Platten an denselben stets atmosphärische Feuchtigkeit an, welche ihrerseits mit in der Luft schwimmenden Unreinigkeiten beladen sey und diesen atmosphärischen Schmutz an den Platten absetze. Daguerre findet, dafs die Empfindlichkeit der Platten bedeutend gesteigert wird, wenn man die polirte Platte mit einer dicken Schichte destillirten Wassers bedeckt, diese über einer Lampe zum Sieden erhitzt und bei etwas geneigter Fläche in ihrer vollen Stärke ablaufen läfst, indem man mit der Lampe stetig die Grenze der Wasserschichte verfolgt und sorgsam darauf achtet, dafs nicht einzelne Tropfen zurückbleiben und eintrocknen. Dieses Verfahren vermehrt die Schnelligkeit, mit welcher sich nachher ein Bild auf der Platte erzeugt, im Verhältnifs von 8 zu 3. Daguerre bemerkt weiter, dafs der Limon atmospherique, welcher den Lichtbildern so hinderlich sey, gerade die nothwendigste Bedingung des Auftretens von Moserschen Berührungsbildern sey, indem zwei nach der angegebenen Methode von atmosphärischem Schmutze gereinigte Platten sich zu Erzeugung von Berührungsbildern ganz unbrauchbar erwiesen hätten.

Fizeau unterstützt diese Ansicht, indem er der Akademie als Resultat seiner Arbeiten die folgenden Thatsachen vorlegt:

1. Die Eigenschaft Bilder zu geben, verliert sich bei einem und demselben gebrauchten Objecte nach einer gewissen Reihe von Versuchen; sie verschwindet rasch bei dichten Körpern, wie Metallen, erhält sich dagegen sehr lang bei porösen Substanzen.

2. Ist die Eigenschaft, Bilder zugeben, für ein Object

verloren gegangen, so ertheilt man dieselbe dem Körper wieder, wenn man seine Oberfläche mit dem Finger überfährt.

3. Erhöht man die Temperatur, so erzeugt sich das Bild rascher.

4. Ein Bild kann als Object gebraucht werden und liefert auf einer zweiten polirten Platte ein secundäres u. s. w., jedoch mit abnehmender Stärke.

5. Ein zwischen Object und Platte gebrachtes Glimmerblättchen hebt jede Wirkung auf.

Fizeau erklärt diese Thatsachen in folgender Weise: die Körper, welche Bilder geben, sind an ihrer Oberfläche mit einer flüchtigen organischen Substanz bedeckt; bringt man sie in die Nähe einer polirten Platte, so verdichtet sich auf letzterer ein Theil der flüchtigen Substanz und zwar mehr an den Punkten, welche den erhabenen Theilen des Objectes entsprechen. Läfst man dann Dämpfe an die Platte treten, so condensiren sich diese stärker an denjenigen Theilen der Platte, welche am Wenigsten von der organischen Substanz verdichtet haben und somit entsteht ein Bild. Durch diese Erklärungsweise der Berührungsbilder ist die Annahme eines latenten Lichtes gänzlich umgangen.

Moser weist die Resultate von Fizeau als falsch zurück und räth ihm, Versuche mit ganz schmutzfreien Körpern anzustellen. Die Bilder würden nur um so besser gelingen. Auch findet Moser, im Gegensatz zu Daguerre, dafs sich gekochte Platten ebenso gut aufeinander abbilden als nicht gekochte. Was aber das Empfindlicherwerden der Platten durch Kochen angeht, so findet Moser diese Procedur vortheilhaft, wenn man die Platte nachher jodiren will, wogegen das Kochen nachtheilig wirkt, wenn man die Platte nachher Dämpfen von Jodchlorür auszusetzen gedenkt.

Mit diesen Thatsachen vereinigt sich Daguerre's Idee von der Wirkung des Luftschlammes allerdings nicht. Vielleicht dürfte

jedoch den theoretischen Ansichten, welche Moser substituirt, eine weitere Begründung ebenfalls von Nutzen seyn.

Eine gute Arbeit über die Berührungsbilder, welche zugleich als eine Kritik der Moser'schen Ansichten anzusehen ist, hat Dr. Waidele in Wien geliefert. Waidele fand gelegentlich seiner Versuche über Daguerre'sche Lichtbilder, dafs eine Platte mit frisch geglühtem Tripel polirt, bei Weitem bessere Bilder lieferte, als wenn man die Platten mit solchem Tripel polirt hatte, der längere Zeit an, wenn auch trockner Luft gestanden. Eine charakteristische Verschiedenheit bieten die auf beide Arten polirten Platten beim Behauchen dar, indem jene eine bläuliche, diese eine bräunliche Färbung des Hauches zeigen. Aus den Gesetzen der Absorption von Gasen an den Oberflächen fester und flüssiger Körper folgt, dafs man sich jeden festen Körper mit einer Atmosphäre verdichteten Gases umgeben vorstellen mufs. Diese Atmosphäre ist um so dichter, je dichter die umgebende Luftart überhaupt ist. Die Theilchen des geglühten Tripels haben nur sehr dünne Atmosphären und nehmen der Silberplatte den gröfsten Theil der adhärirenden Luft, wogegen an den Luft gestandener Tripel gerade die umgekehrte Wirkung hat. Eine Platte, die, mit geglühtem Tripel geputzt, den blauen Hauch zeigt, giebt, wenn sie einige Stunden an der Luft gestanden, oder, wenn man sie mit ungeglühtem Tripel bestreut, schon nach wenigen Minuten den braunen Hauch. Noch rascher wirkt die Bestäubung mit Kohlenpulver.

Reinigt man eine Silberplatte vollkommen, bestäubt dann die eine Hälfte mit frisch geglühtem, die andere mit Kohlenpulver, welches mit Kohlensäure ganz gesättigt war, und kehrt nach zwei Minuten alles von der Platte ab, so zeigt die erste Hälfte nun den blauen, die andere den braunen Hauch in scharfer Begrenzung. Quecksilberdämpfe schlagen sich in bemerkbarer Weise nur auf der ersten Hälfte nieder, also da, wo eine Atmosphäre von Gas noch nicht vorhanden ist. Setzt man aber

auf die braune Hälfte eine Scheibe ausgeglühter Buxbaumkohle, so zeigt sich nach einiger Zeit das Bild der Scheibe beim Behauchen blau, fährt man über eine mit Wasserstoffgasatmosphäre versehene Platte mit Platinschwamm, so zeigt sich der Weg des Schwammes mit blauem Hauch. Offenbar haben die Scheibe im ersten Fall, der Platinschwamm im zweiten, die an der Platte haftende Atmosphäre an den berührten Stellen entfernt. Waidele, zeigt wie sich die verschiedensten Effecte des unsichtbaren Lichtes durch die Atmosphärenwirkung der Körper und die Absorption der Gase erklären und selbst nach dieser Erklärungsweise vorausbestimmen lassen. Hat man einen Stahlstempel mit einer Atmosphäre versehen, und setzt ihn auf eine ganz reine Platte, so erhält man durch Quecksilberdämpfe ein *negatives* Bild, d. h. die Dämpfe schlagen sich vorzüglich an den vertieften, also vom Stempel nicht berührten Theilen der Platte nieder. Hat man dagegen der Platte eine Atmosphäre gegeben und den Stahlstempel vollkommen gereinigt, so erhält man, was vorauszusehen ist, ein *positives* Bild, da der Stahlstempel die Atmosphäre weggenommen hat. Eine rein präparirte Platte und ein vollkommen reiner Stempel lieferten gar kein deutliches Bild, ebenso wenig erhielt man ein solches, wenn beide Körper mit vollkommnen Atmosphären versehen wurden. Ein mit Atmosphäre versehener Stahlstempel auf eine reine Silberplatte gesetzt, von dieser auf eine zweite u. s. w. gab nur auf den drei ersten Bilder von abnehmender Stärke. Es ist nicht nöthig, zur Erklärung dieser Erscheinungen aus dem Gesichtspunkt der Atmosphärenwirkung noch irgend etwas zuzufügen, während die Erklärung derselben Phänomene durch Wirkung unsichtbarer Lichtstrahlen fast unübersteigliche Hindernisse darbietet.

Ausgezeichnet einfach erklären sich aber nach der Waidele'schen Ansicht die Unterschiede, welche die Bilder des unsichtbaren Lichtes und die Daguerre'schen Bilder zeigen, so wie die von Moser so bedeutungsvoll hervorgehobene Erschei-

nung des *Nivellirens.* Hat man einer präparirten Platte durch einen Stahlstempel an gewissen Punkten Atmosphäre entzogen oder gegeben, so bringen sowohl Wasser- und Joddämpfe, als Quecksilberdämpfe ein Bild hervor. Ist dagegen in der Camera obscura durch Einwirkung des Lichtes an einigen Stellen der jodirten Platte das Jod entfernt und metallisches Silber in äusserst fein zertheiltem Zustande dargestellt, so äufsern Quecksilber-, Wasser- und Joddämpfe eine ganz verschiedene Wirkung. Erstere geben ein Bild. Die Joddämpfe liefern wieder eine jodirte Platte, auf welcher Quecksilberdämpfe kein Bild mehr geben; es ist dieses auf die einfachste Weise *nivellirt.* Aber auch Wasserdämpfe und atmosphärische Luft werden von dem feinen, porösen Silber mit grofser Begierde eingesogen; hat das Silber aber sich mit diesen Gasen gesättigt, so nimmt es Quecksilberdämpfe nur noch in unbedeutendem Mafse an. Man begreift leicht, warum eine Daguerresche Platte, wenn man sie einige Stunden im Dunkeln aufbewahrt, nivellirt wird. Nach Moser geschieht diefs durch die unsichtbaren Lichtstrahlen. Will man das Nivelliren in wenigen Augenblicken ausführen, so braucht man die Platte nur mit kohlensäurehaltigem Kohlenpulver zu bestreuen.

Wir haben oben (pag. 167) einen Versuch Mosers angeführt, der die Bindung von Licht bei dem Wasser beweisen soll. Waidele macht zuerst darauf aufmerksam, wie man einen Wassertropfen in der beschriebenen Art über eine vollkommen reine Silberplatte gar nicht hinführen kann, wie diefs vielmehr nur dann möglich ist, wenn die Platte eine Atmosphäre besitzt, welche die Adhäsion des Wassers an das Silber vermindert. Besteht die Atmosphäre aus einer Gasart, welches sich in Wasser in grofser Quantität auflöst, so wird der Tropfen stärker adhäriren. In jedem Falle aber wird ein Austausch der Atmosphären stattfinden, so dafs sich an der Platte einiger Wasserdampf ansetzt, der Tropfen aber Gas auflöst. Die ungleiche

Condensation von Dämpfen an der Platte, nachdem diese erwärmt wurde, erklärt sich aber hieraus vollkommen, ohne Hülfe des *latenten* Lichtes.

Da ferner der Wasserdampf die Eigenschaft besitzt, die von porösen Körpern absorbirten Gase zu verdrängen, so erklärt sich hieraus der Einfluſs der Dämpfe, welche nach Moser für die Wirkung des Lichtes ein Aequivalent abgeben kann. Schneidet man einen Stern in Papier aus, legt ihn über eine Silberplatte und haucht mehrmals darauf, so wird hierdurch an den von Hauch getroffenen Stellen ein grofser Theil der adhärirenden Atmosphäre entfernt; bei einer zweiten Behauchung zeigt sich daher eine ungleiche Condensation von Dämpfen, also ein Bild des Sterns, nach Moser eine Wirkung des latenten Lichtes. Setzt man die Platte statt des zweiten Behauchens längere Zeit Wasserdämpfen von geringer Spannung aus, so gleichen sich die Atmosphären allmälig aus, das Bild wird nivellirt.

Jod schlägt sich auf dem reinen Theil einer Silberplatte stärker nieder, als auf dem mit Atmosphäre versehenen Theil. Aber, wenn man auch auf beiden Theilen Jodsilber von gleicher Färbung hergestellt hat, so zeigen dieselben verschiedene Empfindlichkeit gegen das Licht und nachher gegen die Quecksilberdämpfe. Eine Platte mit Kohlensäureatmosphäre, eine reine Platte, eine dritte mit Wasserstoffgasatmosphäre wurden gleich stark jodirt. Auf der erstern entstand ein Bild in 20 Minuten, auf der zweiten in 10 Minuten, auf der dritten in 5 Minuten. Die zweite, also reine Platte, gab in Quecksilberdampf das kräftigste Bild, so dafs, wenn auch durch Wasserstoffgas, Aetherdampf, Terpenthinöl etc. die Empfindlichkeit des Jodsilbers sich erhöhen läfst, doch reine Platten immerhin die schönsten Bilder geben.

Karsten hat neuerdings Beobachtungen über die elektrischen Abbildungen bekannt gemacht, welche in vieler Beziehung die Ansicht Waideles über die Entstehung der Berührungs-

bilder unterstützen, obgleich Karsten selbst nach einer Kritik des unsichtbaren Lichtes aus der elektrischen Spannung die Entstehung jener Bilder herleitet. Bringt man eine Messingplatte, auf welcher elektrische Bilder erzeugt wurden, in Verbindung mit den Polardrähten eines galvanischen Apparates in eine schwache Kupfervitriolauflösung, so werden am Sauerstoffpol die den erhabenen Theilen des Objects entsprechenden Stellen am stärksten angegriffen, während am Wasserstoffpole diese Stellen sich mit Kupfer beschlagen. In einer salpetersauren Silberlösung wurde das metallische Silber mehr auf die Zeichnung, als an den übrigen Theilen der Messingplatte gefällt. Aehnlich verhalten sich Bilder auf Zinkplatten in schwefelsaurem Kupferoxyd.

Ganz dieselben Erscheinungen bieten aber die Moser'schen Bilder dar, so wie sich dieselben auch mit den elektrischen Bildern in ganz gleicher Weise gegen Dämpfe verhalten. Durch ein Glimmerblatt, welches isolirt, wird die Erzeugung eines elektrischen Bildes auf einer Metallplatte gefördert. Diefs beweist deutlich, dafs hier die Elektricität die Ursache der Bilderzeugung ist. Da aber Elektricität und unsichtbares Licht dieselben Oberflächenveränderungen hervorrufen, da sie sich durch ihren geringen Wirkungskreis und in ihrem Verhalten gegen lichtscheue Substanzen (salpetersaures Silberoxyd, Hornsilber) gleichen, beide in dem sichtbaren Licht nicht enthalten sind, wohl aber in allen dunkeln Körpern vorkommen, so schliefst Karsten, dafs beide Agentien identisch seyen, d. h., dafs unsichtbares Licht gar nicht existire. Karsten erinnert daran, dafs bei Berührung zweier ungleichartiger Körper stets elektrische Spannung auftrete. Vermeidet man das Entstehen einer solchen Spannung durch einen eingeschalteten Isolator, oder dadurch, dafs man möglichst gleichartige Objecte bei gleicher Temperatur aufeinander legt, so entsteht kein Bild. Legt man eine Silbermünze auf eine Messingplatte, so erhält man ein Bild, wenn beide durch einen Kupferstreifen verbunden

werden, man erhält dagegen kein Bild, wenn man Platte sammt Münze zwischen zwei Glasplatten isolirt.

Aus diesen Thatsachen zieht Karsten die Folgerung, dafs die elektrische Spannung die wahre Ursache des Auftretens von Moser'schen Bildern sey. Diese Bilder entstehen allerdings auch bei einem geringen Abstand beider Objecte, allein auch in diesem Abstand wird sicher noch elektrische Spannung, wiewohl in schwächerem Grade rege. Von absoluter Berührung kann ja ohnehin nie die Rede seyn. Da es nicht der Strom, sondern die elektrische Spannung ist, welche die Bilder erzeugt, so kann die schnelle Verbreitung der Elektricität in ihren Leitern keinen Einwand gegen obige Erklärungsweise abgeben. Was nun den hinlänglich bewiesenen Einfluſs der Wärme und der Temperaturdifferenz auf die Erzeugung der Bilder betrifft, so erklärt Karsten denselben aus einer erregten thermoelektrischen Spannung. Die unmittelbar sichtbaren Bilder von Knorr sind aber von den Moser'schen Bildern ganz verschieden und beruhen auf einer Oxydation.

Uebersieht man das weite Feld der Beobachtungen und Theorieen über den besprochenen Gegenstand, so ergiebt sich, dafs man zwei Arten von Bildern gänzlich voneinander unterscheiden mufs:

I. Die *Lichtbilder*, deren Entstehung bedingt ist durch die längst bekannte reducirende Wirkung der Lichstrahlen auf Jodsilber, Chlorjodsilber u. s. w. Diese Bilder werden am Tageslicht durch die Lichtstrahlen und die umgebende Luft, im Dunkeln durch die Luft allein, welche das reducirte Silber sättigt, zerstört (nivellirt).

II. Die *Berührungsbilder*. Diese entstehen:

1) *Durch Veränderungen der an den Körpern haftenden Atmosphären* (vielleicht auch der äufsersten Oberfläche der festen Körper selbst). Diese Veränderung kann die mannigfaltigsten Ursachen haben. Entweder ist sie einfaches Adhäsions-

phänomen, wie bei den Fundamentalversuchen von Waidele, oder sie wird durch Wärme erzeugt, welche die Atmosphären verdünnt, oder endlich durch elektrische Spannung oder Magnetismus, welche die anhaftenden Lufttheilchen in Bewegung setzen. *Stets werden diese Bilder erst durch Anwendung von Dämpfen sichtbar.*

2) *Durch Oxydation der Oberflächen* (Wärmebilder von Knorr) *oder Ueberführung materieller Theilchen durch elektrische Entladung* (Karsten). *Diese Bilder sind unmittelbar sichtbar.*

B) Chemie.

a) Allgemeine chemische Verhältnisse.

Atomgewichte einfacher Körper.

Kalium.

Mulder*) hat, in Folge der Angabe von Pelouze**), dafs das Aequivalent des Chlorkaliums weder 74 noch 75 mal so grofs seyn könne, als dafs des Wasserstoffs, einen Versuch angestellt, worin er zeigt, dafs beim Erhitzen des Salzes durch den entweichenden Sauerstoff immer chlorsaures Kali mitgeführt wird, dessen Quantität bei 100 Grm. Salz wohl 136 Milligrm. betragen kann. 11,600 Grm. chlorsaures Kali gaben auf diese Weise, indem das Gas durch ein System von 6 Uförmig gebogenen, in kaltes Wasser gestellten Röhren geleitet wurde, 0,027 Salz, welches sich als weifser Beschlag in diesen Röhren angelegt hatte. Berzelius selbst macht indessen schon auf diese Thatsache aufmerksam.***)

*) Scheikund. Onderzoekingen B. I. S. 536.
**) Diese Annal. Bd. 44. S. 209.
***) Lehrb. I. S. 170.

Zink.

Favre*) hat das Atomgewicht des Zinks zu bestimmen gesucht, um es zu einem Multiplum des Aequivalents des Wasserstoffs zu machen. Er leitete es einerseits aus der Analyse des oxalsauren Zinkoxyds ab, andererseits aus der Quantität Wasser, die nöthig war, um ein bekanntes Gewicht reines Zink in Oxyd überzuführen. Bei der Zersetzung des oxalsauren Zinkoxyds leitete er die gasförmigen Producte über Kupferoxyd und wog die erhaltene Kohlensäure, so wie das rückbleibende Oxyd; bei dem zweiten Verfahren verbrannte er den Wasserstoff, der sich aus gewogenem reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelte, mittelst Kupferoxyd. Er erhielt so folgende Zahlen als Atomgewicht des Zinks, das des Wasserstoffs zu 12,5 angenommen:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
I.	412,58 —	412,25 —	413,36 —	412,45 —	412,66
II.	412,27 —	411,77 —	412,42 —	„ —	412,16

Nimmt man das Aeq. des Wasserstoffs zu 1 an, so ist die Zahl des Zinks = 32, 991 oder nahezu = 33.

Ueber die Gährung.

In einem Vortrage über diesen Gegenstand erwähnte Mitscherlich**) das Verhalten der Weinsäure und ihrer Verbindungen, namentlich der Doppelsalze des weinsauren Natrons mit der weinsauren arsenigen Säure und Antimonoxyd; dieses besitzt ein mehr als siebenfach, jenes ein mehr als vierfach so grofses Drehungsvermögen bei derselben Menge von Weinsäure,

*) Journ. de pharm. T.V. p. 54.

**) Monatsberichte der Akademie zu Berlin. Febr. 1843.

als das weinsaure Kali. Die Eigenschaft, die Polarisationsebene zu drehen, kommt nur der Weinsäure zu und hängt, wie man aus dem Verhältnisse der Krystallform des Quarzes zu seinem Drehungsvermögen zu schliefsen berechtigt ist, von der Gruppirung der Atome ab. Traubensäure, Citronensäure, Bernsteinsäure und viele andere Säuren besitzen diese Eigenschaft weder für sich, noch in ihren Verbindungen. Eine erhöhte Temperatur vermehrt dieses Vermögen; verbindet man die Weinsäure mit Basen, so wird es ebenfalls vermehrt; bei den angeführten beiden Doppelsalzen um mehr als das 20 und 35fache. Ebenso durch Flüssigkeiten, welche auflösend darauf wirken, wie Wasser. Entfernt man die Theile aber durch Flüssigkeiten, die der Auflösung der Säure selbst kein Wasser entziehen, so verändert dieses Vermögen sich nicht. Das polarisirte Licht ist demnach ein Mittel, um die Veränderung, welche in einer Atomengruppe stattfindet, wenn verschiedene Substanzen darauf einwirken, zu beobachten. Der Verf. ging von diesen Thatsachen zu der Vorstellung, welche man sich von der Wirkung der Contactsubstanzen machen könne, über, und hob besonders hervor, dafs die Vermehrung der Drehungskraft der Weinsäure durch Basen hauptsächlich vom Atomgewicht und der Gewichtsmenge, und nicht von der chemischen Verwandtschaft derselben zu der Säure abhängig sey. Bei der Weinsäure lassen sich diese Erscheinungen am besten verfolgen. Die Kraft, womit die Zuckerarten die Polarisationsebene drehen, wird durch Basen gleichfalls verändert, und die Theorie der Umsetzung und Bildung derselben, sowie des Gährungsprocesses, nach welcher dabei Contactsubstanzen wirksam sind, wird durch diese Thatsache bestätigt und aufgeklärt.

Von 3 Zuckerarten glaubt M. dafs sie gährungsfähig sind: vom Traubenzucker und Fruchtzucker ist es bekannt, und man kann es leicht beweisen, indem man sie vermittelst Hefe in Gährung versetzt, und die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit ver-

mittelst des polarisirten Lichts untersucht; man wird finden, dafs die Drehungskraft der einen nach rechts und der andern nach links in dem Verhältnifs abnimmt, wie der Zucker zersetzt wird, ohne dafs je bei der einen eine Drehung nach rechts oder bei der andern eine Drehung nach links eintritt. Von einer andern Zuckerart, die man mit dem Namen Caramel bezeichnen kann, und die noch wenig studirt ist, kann man diefs nicht mit derselben Sicherheit nachweisen. Diese Zuckerart erhält man, wenn man gewöhnlichen Rohrzucker mit etwas Wasser versetzt und dann in einem Chlorzinkbade allmälig etwas über 160° erhitzt. Die Auflösung desselben in Wasser ist alsdann so wenig gefärbt, dafs sie vermittelst des polarisirten Lichtes untersucht werden kann, auf welches sie durchaus kein Drehungsvermögen ausübt; dieser Zucker ist identisch mit dem, welchen man durch Schmelzen des Rohrzuckers bei 160° erhält, den man aber auf diese Art dargestellt, wegen seiner starken Färbung, nicht gegen das polarisirte Licht untersuchen kann. Die Zuckerart, welche Ventzke und Soubeiran erhielten, als sie lange Zeit eine Zuckerlösung einer höheren Temperatur aussetzten, ist unstreitig dieselbe. Mit Hefe versetzt geht sie in Gährung über; zu keiner Zeit dieses Processes drehte die Flüssigkeit die Polarisationsebene. In den Weinbeeren, deren Saft M. untersuchte, war nur Fruchtzucker nachzuweisen; ob Traubenzucker überhaupt in den Weinbeeren oder in Früchten vorkomme, hofft er nächstens zu untersuchen.

Wird Fruchtzucker im Wasserbade so lange erhitzt, bis er kein Wasser mehr verliert, so ist er $= C_{12} H_{24} O_{12}$, auch der krystallisirte Traubenzucker, $C_{12} H_{28} O_{14}$, verliert im Wasserbade 2 At. Wasser; an der Luft zieht er dieses Wasser wieder an und krystallisirt. Wird entwässerter Fruchtzucker der Luft ausgesetzt, so zieht er allmälig Wasser aus derselben an und ändert sich in Traubenzucker um; setzt man 2 At. Wasser hinzu, so findet diefs schneller Statt. So lange die Flüssigkeit keine Krystalle enthält, besteht sie aus Fruchtzucker;

was krystallisirt, ist dagegen Traubenzucker, so dafs also, wie Biot dieses zuerst angegeben hat, durch die Kraft, womit der Traubenzucker Krystallform annimmt, die Umsetzung der Atome des Fruchtzuckers bewirkt wird. Ob auf irgend eine andere Weise Fruchtzucker in Traubenzucker umgeändert werde, wagt M. nicht mit Bestimmtheit anzugeben; es scheinen die bisherigen Angaben theils davon herzurühren, dafs man andere Prüfungsmittel als das polarisirte Licht anwandte, theils davon, dafs man bei einigen Versuchen das richtige Wasserverhältnifs traf, bei andern verfehlte. In der Pflanze, so wie aufserhalb derselben, geht Rohrzucker vermittelst Säuren in Fruchtzucker und dieser vermittelst Krystallisation in Traubenzucker über, die Stärke dagegen durch Säuren und Diastase zuerst in Dextrin, dann in Traubenzucker. Im Samen der Getreidearten, namentlich in dem von Roggen, Weizen oder Gerste fand M., wenn er sie mit kaltem Wasser auszog und mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali prüfte, kaum 0,01 pCt. an Dextrin oder Zucker; eben so wenig in dem ausgepreſsten Saft der nicht verdorbenen Kartoffeln; läfst man aber die Flüssigkeit nur kurze Zeit stehen, so enthalten sie nachweisbare Mengen von beiden. Die Umänderung geht so schnell vor sich, dafs beim Maischprocefs in gut geleiteten Bierbrauereien die Stärke in 2 Stunden sich so vollständig in Dextrin und Zucker umändert, dafs die Träbern nicht mehr durch Jod gebläut werden; wahrscheinlich ist im Samen der Getreidearten und in den Kartoffeln gar kein Dextrin und Zucker enthalten und bei den bekannten Analysen erst während der Untersuchung gebildet.

Die Gährung wird, nach M., durch ein vegetabilisches, die Fäulnifs durch ein thierisches Wesen bewirkt. M. beobachtete in einer grofsen Anzahl von faulenden Substanzen nur eine Species von Infusionsthierchen; sie besteht aus einer oder mehreren bis zu 20 und mehr an einander gereihten Kugeln, im letzteren Fall bildet sie Stöcke; der Durchmesser einer Kugel beträgt 0,^{mm}001,

die Bewegung ist eine schlängelnde. M hält es für wahrscheinlich, dafs die anderen Thiere, welche man in faulenden Substanzen beobachtet, vermittelst der Luft, durch Insecten oder auf andere Weise zu denselben gekommen sind. Für die Entwickelung und das Fortbestehen der Vibrionen ist eine gewisse Quantität Sauerstoff nothwendig und der Fäulnifsprocefs hängt auch, nach M., von einer gewissen Menge Luft ab, welche zu den faulenden Substanzen Zutritt hat. Die Maceration vegetabilischer Substanzen im Winter, wenn auch die Temperatur des Sommers in den Räumen vorhanden ist, scheint, wenn man sie im gereinigten Zustande anwendet, nur von diesen Vibrionen abhängig zu sein. Es entwickelt sich bei diesem Procefs Stickstoff. Die Vibrionen sind im Darmcanal sehr verbreitet, in seinem ganzen Verlaufe so wie in der Mundhöhle und im Magen, wovon man sich am leichtesten überzeugen kann, wenn man, was zwischen den Zähnen sich anhäuft oder zurückbleibt, unter dem Mikroskope untersucht; zuweilen findet man sie auch auf der Haut, dagegen hat M. sie bisher nie im Blute, in der Milch, im Harn, der Galle und andern Flüssigkeiten der Art beobachtet.

Versetzt man Flüssigkeiten, worin diese Thiere sich bilden, mit wenig Zucker, so erzeugen sie sich noch in gröfserer Menge, zugleich entsteht oben ein vegetabilisches Wesen, die Hefe. Setzt man eine gröfsere Menge Zucker hinzu, so wird die Bildung der Thiere unterdrückt oder sie hört auf und es erzeugt sich eine gröfsere Menge von Hefe. M. hat nie in einer Flüssigkeit, die keinen Zucker enthielt, Hefe sich bilden sehen. Ob ein Pilz Hefepilz sey oder ein anderer, kann man zwar unter dem Mikroskop mit Sicherheit entscheiden, aber auch sehr leicht dadurch, dafs man ihn zu einer Zuckerlösung hinzusetzt und beobachtet, ob Gährung stattfindet. In einer klaren Flüssigkeit, in der sich Hefe bilden kann, bemerkt man zuerst eine Trübung und unter dem Mikroskop Kügelchen von verschiedener Gröfse, von den kleinsten beobachtbaren Dimensionen bis höch-

stens zu einem Durchmesser von 0mm,01. Von Tag zu Tag nehmen die kleinen Kügelchen an Gröfse zu, viele neue werden sichtbar. Bei diesen Flüssigkeiten, z. B. beim Saft der Weinbeeren, bemerkt man nur einzelne Kügelchen, gewöhnlich von ovaler Gestalt, selten bildet sich an einem Ende ein zweites aus, das aber nie die Gröfse des andern erreicht. Ganz anders verhält sich die Hefe, welche man seit langer Zeit vermittelst anderer Hefe erzeugt hat, da diese, indem sie durch eine Reihe von Jahren sich fortgepflanzt hat, einen constanteren Charakter erhält. In der Bierbrauerei kann man zwei Hefenarten mit Bestimmtheit von einander unterscheiden, die Unterhefe und Oberhefe; jene vermehrt sich bei einer Temperatur, die + 7° nicht übersteigen, aber nicht bis 0° sinken darf; sie ist das Gährungsmittel beim baierischen Bier; die am schönsten ausgebildete Oberhefe ist die des Weifsbiers, sie vermehrt sich bei einer Temperatur von ungefähr + 25°. Die Unterhefe besteht aus einzelnen Kügelchen von den verschiedensten Dimensionen; M. hat nie bemerkt, dafs sich an irgend einer Stelle eines gröfseren ein kleineres Kügelchen bildete; die kleineren sind stets in der Flüssigkeit vertheilt. Bei der Oberhefe bemerkt man fast nie einzelne kleine Kügelchen, sondern nur grofse, an deren Enden kleinere sich entwickeln, wodurch Verästelungen gebildet werden. Diese vermehren sich durch Knospenbildung, die Unterhefe dagegen, indem kleine Kügelchen in der Flüssigkeit isolirt wachsen. Bei der älteren Hefe kann man am deutlichsten eine Hülle und einen granulösen Inhalt unterscheiden, welcher noch deutlicher hervortritt, wenn man sie mit wässriger Jodlösung übergiefst. Vermittelst eines von M. angegebenen Compressoriums kann man den granulösen Inhalt unter dem Mikroskop sehr leicht herauspressen und M. hält es für sehr wahrscheinlich, dafs bei der Unterhefe die Kügelchen platzen und dieser granulöse Inhalt heraustritt und aus jedem Körnchen ein Kügel-

chen sich ausbildet; die Unterhefe würde sich demnach durch Sporen fortpflanzen.

Substanzen, die giftig auf Pilze wirken, heben auch die Wirkung der Hefe auf, z. B. Sublimat und andere Substanzen dieser Art; Flüssigkeiten dagegen, die heftig auf den thierischen Organismus wirken, wie Brechweinstein, in dessen Auflösung sich bald Pilze bilden, stören den Gährungsprocefs nicht.

Der Hefe analog verhalten sich viele Pilze, die als Pflanzenkrankheiten bekannt sind, ebenso verhält sich der Holzschwamm zur Holzfaser und mit diesen Thatsachen eröffnet sich unstreitig ein neues Feld für die Zersetzungen, welche die Wurzeln der Pflanzen im Boden hervorzubringen vermögen, und es steht zu erwarten, dafs durch Versuche das, was die allgemeine Erfahrung gelehrt hat, sich im Einzelnen nachweisen lassen werde, dafs die Wurzeln der Pflanzen, wenn sie aus der Atmosphäre die zu ihrer Entwicklung nöthigen Substanzen nicht erhalten, diese aus dem Boden entnehmen, und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs die Wurzeln selbst die nöthige Zersetzung der im Boden vorhandenen Substanzen bewirken, so wie der gröfste Theil der Pflanzen die zu ihrer ersten Entwickelung nöthigen Substanzen aus dem Samen selbst erhält; wenn dieses bei höheren Pflanzen noch schwerer nachzuweisen ist, so läfst es sich auf bestimmtere Weise bei den niederen, den Pilzen insbesondere, z. B. bei den Champignons, nachweisen.

Verhalten organischer Materien gegen Platinschwamm, Bimsstein u. s. w. in höherer Temperatur und bei Gegenwart von Sauerstoff.

Wenn man, nach Reiset und Millon*) in einem geeigneten Apparate Sauerstoffgas über ein inniges Gemenge von

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me Sér. T. VIII., p. 280.

Platinmohr und einer organischen Substanz leitet, so erhält man bei nur wenig erhöhten Temperaturen wirkliche und vollkommene Verbrennungen.

Bei 160° zersetzt sich Weinsäure schon in Kohlensäure und Wasser; unter 250° entsprechen die Quantitäten dieser Producte nahezu der Zusammensetzung der Säure. Traubensäure verhält sich analog.

Rohrzucker entwickelt schon bei 140—150° Kohlensäure und Wasser; ebenso die anderen Zuckerarten; die Verbrennung ist aber erst bei 250° vollständig.

Butter liefert schon bei 90—100°, Olivenöl bei 80—90° Kohlensäure; Talgsäure und Wachs verbrennen schon vollständig unter 200°.

Taucht man in dasselbe Metallbad, dessen Temperatur man nach und nach erhöht, zwei Röhren, welche beide gleiche Quantitäten salpetersauren Silberoxyds enthalten, nur dafs in der einen das Salz mit dem 8—10fachen Gewicht Platinmohr gemengt ist, während es in der anderen unvermischt ist, so wird das Silbersalz in ersterer Röhre vollständig zersetzt, bevor die Zersetzung in der anderen beginnt. Dieses Verhalten ist analog dem des Kupferoxyds und Braunsteins zu chlorsaurem Kali, welch' letzteres auch mit Platinmohr und Binsstein dieselben Resultate liefert.

Erhitzt man zwei Röhren mit salpetersaurem Ammoniak, in deren einer das Salz mit Platinmohr gemengt ist, auf 160°, so beobachtet man in der das Gemenge enthaltenden Röhre eine regelmäfsige Gasentwickelung. Das Gas ist aber nicht Stickstoffoxydul, sondern das Salz zerfällt gänzlich in Salpetersäure, Stickstoff und Wasser, nach folgender Gleichung:

$$5\ (N_2O_5,\ N_2H_8O) = 2\ N_2O_5 + 16\ N + 20\ H_2O.$$

Erhitzt man das mit dem Platin gemengte Salz rasch auf 230°, die Zersetzungstemperatur des Salzes für sich, so tritt die Zerlegung unter einer Art von Explosion ein. — Binsstein

liefert bei 230° mit salpetersaurem Ammoniak ein Gasgemenge, bestehend aus Stickstoff und vorherrschendem Stickoxydul.

Holzkohle bewirkt die Zersetzung des salpetersauren Ammoniaks bei 470° unter äufserst heftiger Gasentwickelung.

Salpetersaurer Harnstoff wird bei 130° bei Gegenwart von Platin rasch und vollständig zersetzt, allein erhitzt, erfolgt dieselbe Zersetzung bei der nämlichen Temperatur, aber nur viel langsamer. Bei 170—230° treten indessen, wenn Platin zugegen ist, andere Producte auf, als der salpetersaure Harnstoff für sich liefert.

Unterwirft man Weinsäure dem Versuche in den 2 Röhren, so sind die Producte in der Röhre, worin das Platin sich befindet, flüssig, farblos und krystallinisch, das entweichende Gas ist reine Kohlensäure.

Traubensäure für sich alllein erhitzt, schmilzt nicht, aber bei 185—190° bläht sie sich auf unter Entwickelung eines Gases, das durch Kali bis auf 10 pC. absorbirt wird; war die Säure mit Platinmohr gemischt, so beträgt dieser Gasrückstand nur 3—4 pC.

Citronsäure ändert sich bekanntlich bei ihrem Schmelzpunkte in Aconitsäure um, unter einer gleichzeitigen Entwickelung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aceton. In höherer Temperatur entstehen aus der Aconitsäure zwei neue Säuren, indem Kohlensäure und Wasser entweichen. Wenn man das von der für sich allein erhitzten Säure in der ersten Periode ihrer Zersetzung gelieferte Gas untersucht, so findet man, dafs im Mittel ein Rückstand von 28 pC. bleibt, welcher nicht von Kali absorbirt wird; mengt man die Säure mit Bimsstein, so entwickelt sich während der ganzen Dauer des Versuchs reine Kohlensäure. Das Platin steht an Energie bei der Einwirkung dem Bimsstein nach. Was die Zersetzungstemperaturen betrifft, so bemerkt man, dafs sie immer ganz bestimmt sind. Citronsäure giebt für sich erst bei 175° Gas, mit Platin bei 165°, mit Bimsstein bei 155°.

Oxalsäure widersteht dem Einflufs des Platins und Bims-

steins; man erhält damit die nämlichen Gase und in denselben Verhältnissen, wie durch Erhitzen für sich. Kohlenpulver stört indessen die Zersetzungsweise.

Leitet man Alkohol oder Aether in Dampfform durch zwei, in einem Metallbade gleich stark erhitzte Röhren, von welchen die eine mit Bimssteinpulver, die andere mit Platimschwamm angefüllt ist, so destilliren der Alkohol und der Aether bei 300° über den Bimsstein ohne Zersetzung hinweg; in der das Platin enthaltenden Röhre tritt aber schon bei 220°, eine starke Gasentwickelung ein. Essigsäure verhält sich ebenso.

b) Metalloide.

Königswasser.

Man nimmt allgemein an, dafs das Königswasser die Fähigkeit, Gold aufzulösen, der Gegenwart von freiem Chlor verdankt; E. Davy hat indessen 1831 zu zeigen gesucht, dafs diefs auf Kosten eines eigenthümlichen, aus gleichen Vol. Chlor und Stickoxyd bestehenden Gases geschehe. Er giebt an, dafs dieses Gas ein spec. Gew. = 1,759 habe und giebt ihm den Namen chlorsalpetrigsaures Gas. D. erhielt dieses Gas beim Zusammenbringen von geschmolzenem Chlorkalium oder Chlornatrium mit concentrirter Salpetersäure. Es ist indessen nicht möglich, dieses Gas frei von Chlor zu erhalten, denn $4\ N_2 O_6 H_2 + 3\ Cl_2 Na = 3\ N_2 O_6 Na + N_2 O_2, Cl_2 + Cl_2$.

Baudrimont*) hat hierüber folgende Versuche angestellt: Wenn man ein Gemenge von 2 Gewichtstheilen Salpetersäure und 3 Theilen Salzsäure erhitzt, so entwickelt sich bei etwa 86° ein rothes Gas, welches man von der anfangs mit ent-

*) Journ. de Pharm. T. V. p. 49.

weichenden gasförmigen Salzsäure befreit, indem man es durch eine kalt gehaltene Uförmige Röhre leitet. Das Gas röthet trocknes Lackmuspapier nicht, wohl aber feuchtes und entfärbt es in einigen Stunden. Bei 0° löst Wasser 0,3928 von seinem Gewicht oder das 121 Volum. Diese Flüssigkeit ist hellroth, von 1,1611 spec. Gew. In einer zugeschmolzenen Röhre wird sie durch das Sonnenlicht nicht entfärbt; sie besitzt aufserdem alle bekannten Eigenschaften des Königwassers.

Das Gas greift mehrere Metalle an, wie Gold und Platin; gepulvertes Arsen und Antimon verbrennen darin unter Lichterscheinung; auf Phosphor, selbst auf geschmolzenen, ist es aber ohne Einwirkung. Es vereinigt sich nicht direct mit Metalloxyden, sondern bildet damit ein Chlormetall und salpetersaures Salz. Die Quantität des gebildeten Chlorürs ist immer grösser als die Theorie verlangt, nämlich 2 Aeq. auf 1 Aeq. salpetersaures Salz, ohne Zweifel weil es die letzteren Salze zerlegt und sie in Chlorüre verwandelt.

Leitet man das Gas in ausgezogene Röhren, die in einer Kältemischung aus Kochsalz und Eis stehen, so condensirt es sich zu einem Liquidum, welches dunkelroth, aber doch heller roth als die unterchlorige Säure ist, und das bei — 7°,2 ins Sieden kommt. Sein spec. Gew. ist 1,3677 bei + 8°; sein Ausdehnungscoefficient in geschlossenen Röhren, oberhalb des Siedpuncts bestimmt, wächst sehr rasch; er ist nämlich zwischen 0° und + 6° = 0,0020091; zwischen + 6°,4 und + 18°,4 = 0,0035648.

In einer Röhre von 12 Millim. innerem Durchmesser, welche eine andere von 3mm,25 äufserem und 1mm,20 innerem Durchmesser enthält, beträgt die Differenz der Niveau's der Flüssigkeit bei + 6°,8 = 5 Millim.

Das spec. Gew. des rothen Gases ist ohngefähr 2,49. Die Flüssigkeit greift alle Metalle an, welche man damit in Berührung bringt. Gepulvertes Silber, durch Reduction von Chlor-

silber erhalten, explodirt damit. Sie verdampft über Phosphor, ohne ihn anzugreifen.

Die Analyse ergab, dafs der wirksame Bestandtheil des Königswassers Stickstoff, Sauerstoff und Chlor in folgenden Verhältnissen enthält:

			in 100 Theilen.
2 At. Stickstoff	175	—	12,6
3 » Sauerstoff	300	—	22,4
4 » Chlor	885	—	65,0.
$N_2O_3Cl_4$	1360	—	100,0.

B. drückt die Zusammensetzung dieses Körpers durch eine der wasserfreien Salpetersäure ähnliche Formel $\left.\begin{matrix}N_2O_3\\Cl_4\end{matrix}\right\}$ aus, und nennt es deshalb *Chlorsalpetersäure* (acide chlorazotique), obschon es sich nicht wie eine Säure verhält, insofern es die Basen nicht sättigt. 1 Aeq. Chlorsalpetersäure entspräche 6 Vol. Dampf.

Verbindungen des Stickoxyds mit Säuren.

Reinsch*) hat angegeben, dafs analog der von A. Rose beschriebenen Verbindung des Stickoxyds mit Schwefelsäurehydrat, auch Verbindungen des ersteren mit anderen Sauerstoffsäuren, namentlich Phosphor- und Arsensäure existiren, die man durch Einleiten des Gases in die syrupdicke Lösung der Säuren erhält. Es bilden sich mit Phosphorsäure schöne vierseitige Prismen, mit Arsensäure eine butterartige Masse, die durch Wasserzusatz zerfällt, indem das darin enthaltene Gas unter Brausen entweicht. Chromsäure wird von Stickoxyd sogleich reducirt. Eine concentrirte Lösung von Weinsäure ab-

*) Journ. für pract. Chem. Bd. XXVIII., S. 391, und Buchn. Repert. Bd. XXXII., S. 164.

sorbirt das Gas ebenfalls; krysallisirtes Essigsäurehydrat bildet damit eine blaue Verbindung.

Leitet man, nach R., in eine mit salzsaurem Gas angefüllte Flasche Stickoxydgas, so entstehen, neben einer ölartigen, gelbgrünen Flüssigkeit, farblose Krystallnadeln, die sich bei Berührung mit Wasser unter Brausen zersetzen. Die ölartige Flüssigkeit färbte Eisenvitriollösung sogleich schwarz. Beide Körper zersetzen sich, nach mehrtägiger Aufbewahrung, unter Bildung von Chlorgas. Diese Beobachtungen verdienen eine nähere Untersuchung.

Verhalten des Phosphors gegen Salpetersäure.

Reinsch*) hat gefunden, dafs der Phosphor bei Zutritt der atmosphärischen Luft und bei niedriger Temperatur von Salpetersäure nur wenig angegriffen wird, indem er sich mit Oxyd überzieht. Bei Abschlufs der Luft und niedriger Temperatur entwickelt sich reines Stickoxyd, indem sich, unter blauer Färbung der Salpetersäure, Phosphorsäure bildet.

Kochende Salpetersäure zersetzt sich mit Phosphor, bei abgeschlossener Luft, in der Art, dafs auch fast aller Sauerstoff des freiwerdenden Stickoxyds an den Phosphor tritt, indem Stickgas entweicht. Bei Mitwirkung der atmosphärischen Luft zersetzt sich indessen das Stickoxyd nicht.

Bereitung von Jodsäure.

Behandelt man nach Bousson**) Jod mit der concentrirtesten Salpetersäure (Hydrat mit 1 At. Wasser), so löst es sich leicht und ohne Verlust auf. Man verdampft nun zur Trockne

*) Journ. für pract. Chem. Bd. XXVIII., S. 385.
**) Compt. rend. de l'Acad. T. XIII., p. 1111.

und läfst den Rückstand an der freien Luft stehen, bei ohngefähr 15° C., bis er zu einer syrupartigen Flüssigkeit zerflossen ist. Bringt man nun diesen Syrup an einen wärmeren, mit trockener Luft erfüllten Ort, so erstarrt die Jodsäure nach wenigen Tagen zu schönen, weifsen, rhomboidalen Krystallen.

Sulfamid.

Jacquelain*) hat sich mit der, schon von H. Rose untersuchten Verbindung der wasserfreien Schwefelsäure mit wasserfreiem Ammoniak beschäftigt. — Der Apparat, womit er die Verbindung bereitete, bestand aus ½ Litre-Ballon, der die Materialien zur Entwicklung von Ammoniakgas enthielt, 3 Kalirohren und einem 8 Litre fassenden Ballon mit kurzem und weitem Hals. Man füllt den ganzen Apparat mit Ammoniak, setzt dann die Schwefelsäure-Retorte mit dem Ballon in Verbindung und läfst durch gelinde Erwärmung so viel Schwefelsäuredämpfe in den Ballon treten, dafs das Ammoniak immer im Ueberschusse bleibt.

Im Moment der Einwirkung zwischen der Säure und dem Gas findet Wärme-Entwickelung Statt; das Sulfamid setzt sich in schneeweifsen Flocken an den Wänden des Ballons ab. Schmilzt man diese Verbindung und leitet man in die geschmolzene Masse einen trockenen Ammoniakstrom, so erhält man ein durchaus krystallinisches Product, welches rein weifs, an der Luft unveränderlich, in Wasser unter Temperatur-Erniedrigung leicht löslich und leicht krystallisirbar ist. Eine schwach mit Salzsäure angesäuerte Chlorbariumlösung wird nicht davon gefällt.

Aus diesem geschmolzenen Producte erhält man, durch Auflösen und Krystallisation an der Luft oder im leeren Raum, regelmäfsige Krystalle von Sulfamid. Diese nehmen im Wasser-

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. VIII. p. 293.

bade fast nicht an Gewicht ab. Nach den Analysen von J. ist ihre Formel = $4\ SO_3 + 3\ N_2H_6$.

Versetzt man eine Auflösung von Sulfamid mit einer ammoniakhaltigen Lösung von Chlorbarium oder auch mit Barytwasser in geringem Ueberschufs, so erhält man einen Niederschlag, der nach J. nach der Formel $3\ SO_3$, $2\ BaO$, N_2H_6 zusammengesetzt ist.

Das Sulfamid ist leicht löslich in Wasser und röthet Lackmuspapier schwach; Alkohol schlägt es aus der wässrigen Lösung nieder. Salpetersaures Silber, schwefelsaures Kupferoxyd, — Manganoxyd und neutrales Chlorbarium verändern die Lösung nicht. Kocht man aber die Lösung von Sulfamid mit Chlorbarium längere Zeit, oder behandelt man sie mit Chlor oder Salzsäure, so trübt sie sich. Macht man die Lösung des Chlorbariums zuerst ammoniakalisch, so entsteht der obige weifse Niederschlag. In concentrirter Lösung wird der Niederschlag bald nach der Füllung krystallinisch. Basisch essigsaures Bleioxyd giebt mit Sulfamid in Wasser unlösliche Flocken, die bei der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff eine saure Lösung von Sulfamid liefern. Etwas über seinem Schmelzpunkt zersetzt sich das Sulfamid in Ammoniak, schwefligsaures und saures schwefelsaures Ammoniak. Bei längerem Stehen einer wässrigen Lösung von Sulfamid erhielt J. Krystalle von schwefelsaurem Ammoniak, SO_3, N_2H_8O.

Unterschwefelsaure Salze und ihre Verbindungen mit Ammoniak.

Rammelsberg*) hat die nachstehenden, von Heeren**) nicht näher untersuchten Salze der Analyse unterworfen.

*) Poggend. Ann. Bd. LVIII., p. 295.
**) Ebendas. Bd. VII. S. 55.

Unterschwefelsaures Nickeloxyd . .	$NiO, S_2O_5 + 6$ aq.
» Nickeloxyd-Ammoniak .	$NiO, S_2O_5 + 3 N_2H_6$.
» Kobaltoxyd-Ammoniak .	$Co_2O_3, 2 S_2O_5 + 5 N_2H_6$.
» Zinkoxyd-Ammoniak .	$ZnO, S_2O_5 + 2 N_2H_6$.
» Cadmiumoxyd-Ammoniak	$CdO, S_2O_5 + 2 N_2H_6$.
» Silberoxyd-Ammoniak .	$AgO, S_2O_5 + 2 N_2H_6 +$ aq.

Verbindungen des Bors und Kiesels mit Stickstoff.

Erhitzt man, nach Balmain*), 7 Theile fein gepulverte wasserfreie Borsäure mit 9 Th. Mellon im Kohlentiegel bis zum Rothglühen, so hat man beim Erkalten ein leichtes, unschmelzbares Pulver, das vor dem Löthrohr rasch verbrennt, indem es der Flamme eine grüne Farbe ertheilt. Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert es reichlich Ammoniak. Es wird weder von Wasserstoff in der Glühhitze, noch von Chlor und Jod bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Es ist unlöslich in Wasser ertheilt ihm aber eine alkalische Reaction. Von Salpetersäure und Schwefelsäure wird es unter Aufbrausen zersetzt, nach dem Abdampfen bleibt Borsäure zurück. Mit chlorsaurem Kali und Salpeter verbrennt es. B. hat diesen Körper Aethogen genannt, von αἴθων und γεινομαι, weil er bei seiner Vereinigung mit Metallen Verbindungen (Aethonide) bildet, die beim Erhitzen vor dem Löthrohr in der Oxydationsflamme mit einem schönen, phosphorescirenden Lichte glühen.

Nach einer späteren Angabe Balmains**) erhält man den nämlichen Körper noch leichter, indem man geradezu 5 Theile Schwefel, 58 Theile Cyanquecksilber und 7 Theile Borsäure oder Schwefelcyan und Borsäure zusammen erhitzt.

Die Aethonide, die Verbindungen dieses Körpers mit Metallen,

*) Philosoph. Magaz. June 1843. S. 467.

**) Ebendaselbst. July 1843. p. 71.

entstehen nach B. beim Erhitzen von Aethogen mit Schwefelmetallen oder von Schwefel, Cyanquecksilber, Borsäure und Schwefelmetallen, in solchen Verhältnissen, dafs auf 2 At. der letzteren, 2 At. Borsäure, 3 Aeq. Cyan und 3 At. Schwefel vorhanden sind. B. hat auf diese Art Verbindungen mit Kalium, Natrium, Zink, Eisen, Kupfer, Blei und Silber dargestellt.

Die Kaliumverbindung (früher durch Glühen von 7 Theilen wasserfreier Borsäure mit 20 Theilen Cyankalium dargestellt) ist ein leichter weifser Körper, unlöslich in Wasser, Kalilauge, Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasser. Es verändert sich nicht an der Luft, giebt mit Alkalihydraten erhitzt reichlich Ammoniak und theilt der äufseren Löthrohrflamme eine grüne Farbe mit, indem es nach und nach schmilzt.

Die Analyse dieser Verbindungen ist noch nicht publicirt.

Verhalten des chlorsauren Kali's gegen neutrale Verbindungen.

Mischt man, nach Barreswil*) eine heifse Auflösung von chlorsaurem Kali mit einer ebenfalls heifsen Auflösung von chwefelsaurem Eisenoxydul, so trüben sich die vollkommen klaren Flüssigkeiten augenblicklich, indem sich ein reichlicher rother Niederschlag bildet. Die filtrirte Flüssigkeit ist schwach roth gefärbt. Das chlorsaure Kali verliert hierbei seinen ganzen Sauerstoffgehalt, indem sich schwefelsaures Eisenoxyd, theils als neutrales, theils als basisches Salz bildet; es entsteht kein überchlorsaures Salz: $KO, Cl_2 O_5 + 12 (Fe O, SO_3) = K Cl_2 + 3 (Fe_2 O_3, 3 SO_3) + 3 (Fe_2 O_3, SO_3)$. In der Kälte geht dieselbe Umsetzung, jedoch langsamer, vor sich. In der Siedhitze ist die Einwirkung des neutralen Eisenoxydsalzes auf das chlorsaure Kali der der Schwefelsäure ähnlich, insofern aus dem

*) Journ. de pharm. T. IV. p. 105.

neutralen ein basisches Salz entsteht und die 2 At. freier Säure alsdann auf das chlorsaure Kali einwirken. Das abgeschiedene basische Salz ist gelb, wasserfrei, schwer löslich in Säuren, während die in der Kälte sich abscheidende Verbindung roth, wasserhaltig und in verdünnten Säuren leichtlöslich ist. Alle neutralen Eisenoxydulsalze verhalten sich geradeso; alle an der Luft der Oxydation fähigen neutralen Materien verhalten sich analog, insofern das chlorsaure Salz allen Sauerstoff an sie abtritt.

Eisen, Zink oxydiren sich in einer Auflösung des chlorsauren Salzes; die sonst kräftige Einwirkung wird aber durch die sich bildende Oxydschichte verlangsamt.

Blei oxydirt sich unter denselben Umständen nicht, ist aber Wasser, chlorsaures Salz und Kohlensäure gleichzeitig vorhanden, so bildet sich, bei Luftabschlufs, Bleiweifs.

Wassergehalt des phosphorsauren Natrons.

Malaguti*) hat nachgewiesen, dafs der Wassergehalt des krystallisirten phosphorsauren Natrons bisher unrichtig berechnet war. Es verliert nach seinen und Clarke's Versuchen etwas über 64 pC. Wasser, was 27 Atomen = 64,49 pC. entspricht. Beim Verwittern verliert es 62,1 pC. = 26 At. Wasser.

c) Metalle.

Ueber Cer, Lanthan und Didym, sowie über Yttererde, Erbium und Terbium;

von *Mosander*.

Es ist schon früher in diesen Annalen*) mitgetheilt worden, dafs Mosander aufser dem Lanthan noch ein anderes neues

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXVII., S. 51.

**) Bd. XLIV., S. 125.

Metall, das Didym, entdeckt habe. M. hat nun in der neuesten Zeit die Existenz von zwei weiteren neuen Oxyden, die mit der Yttererde vorkommen, wahrscheinlich gemacht. Was er hierüber bis jetzt mitgetheilt hat, ist folgendes*):

M. bereitete sich vor einigen Jahren aus Cerit und Cerin das Doppelsalz von schwefelsaurem Ceroxyd mit schwefelsaurem Kali, das mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali so lange gewaschen wurde, bis die durchgehende Flüssigkeit mit Aetzammoniak oder kohlensaurem Natron keinen Niederschlag mehr gab. Das Doppelsalz wurde dann auf nassem Wege mit kohlensaurem Natron zersetzt und aus dem so erhaltenen Ceroxydul alle Präparate dargestellt, von denen in dem Folgenden die Rede ist.

Aus seinen älteren Versuchen über die Ceroxydulsalze schlofs M., dafs das Ceroxyd aus dem Cerit einen fremden Körper beigemengt enthalte. Da nun das Cer zwei Oxyde hat, so hielt er es für wahrscheinlich, dafs wenn man Ceroxydulhydrat, mit Wasser gemengt, mit Chlor behandle, sich Ceroxyd bilden würde, während das elektropositivere Metall in der Flüssigkeit sich auflöse. Diefs gelang auch. Bei der Einwirkung des Chlors änderte sich das Aussehen des Ceroxydulhydrats, das Volum verminderte sich und ein schweres, glänzendes, gelbes oder vielmehr orangegelbes Pulver fiel nieder. Filtrirt man die Flüssigkeit, nach der Einwirkung des Chlors, so erhält man eine farblose Auflösung, die stark nach unterchloriger Säure riecht und aus der durch überschüssiges Aetzkali ein weifser, fast violetter Niederschlag gefällt wird, der bei Luftzutritt bald gelb wird. Wird dieser Niederschlag nochmals in Wasser vertheilt und mit Chlor behandelt, so löst sich der gröfsere Theil auf, während sich eine neue Portion des gelben Oxyds bildet und

*) Lond. Philos. Magaz. Octbr. 1834. S. 241, und Berzel. Jahresbericht XXIII., S. 144.

ungelöst bleibt. Das Filtrat giebt mit Kali wieder einen Niederschlag, der wie zuvor mit Chlor behandelt wird, wo man endlich, nach 5—6maliger Wiederholung dieser Operation, durch Kali ein Oxyd erhält, das an der Luft nicht gelb wird und das in Wasser vertheilt beim Einleiten von Chlor sich völlig auflöst. Dieses Oxyd nannte M. bekanntlich Lauthanoxyd, zu dessen Darstellung er bei näherer Bekanntschaft mit seinen Eigenschaften ein einfacheres Verfahren anwandte.

Durch Behandlung des rothbraunen Oxyds, welches man durch Erhitzen des sogenannten salpetersauren Ceroxyduls erhält, mit sehr verdünnter Salpetersäure (75—100 Theilen Wasser, 1 Theil Säure) gelang es ihm leicht, das neue Oxyd von dem Ceroxyd abzuscheiden, indem eine so verdünnte Säure den gröfsten Theil des rothbraunen Oxyds ungelöst läfst. Bei weiterer Untersuchung fand M. jedoch, dafs das so erhaltene Lanthanoxyd bei weitem noch nicht rein, sondern ein Gemenge desselben mit nicht weniger als sieben anderen Substanzen war. Die erste war Kalk, wobei es sich ergab, dafs schwefelsaurer Kalk und schwefelsaures Kali ein nicht sehr lösliches Doppelsalz bilden, die anderen waren Eisen-, Kupfer-, Zinn-, Nickel- und Ceroxyd, so wie ein dem Uran etwas analoger Körper. Obwohl es M. nun gelungen ist, reines Lathanoxyd darzustellen, so giebt es doch noch keine genaue analytische Trennungsmethode des Lanthans vom Cer.

Das Lanthanoxyd hat nach M. nun folgende Eigenschaften: Es ist fast weifs oder schwach lachsfarbig, ohne den geringsten Stich ins Röthliche oder Braune, und unveränderlich beim Glühen in offenen oder verschlossenen Gefäfsen. Die geringe Färbung scheint indessen von der Beimengung einer fremdartigen Materie herzurühren. Das Oxyd ändert, selbst wenn es vorher zum Weifsglühen erhitzt war, in Berührung mit Wasser bald sein Aussehen; es wird schneeweifs, voluminös und geht nach 24 Stunden in Hydrat über. Mit siedendem Wasser tritt diefs so-

gleich ein. Das Oxyd, wie das Hydrat, machen geröthetes Lackmus wieder blau; es löst sich in verdünnten Säuren sehr leicht auf und kocht man es mit Salmiaklösung, so entweicht Ammoniak, während sich Chlorammonium-Lanthan bildet. Die Lanthanoxydsalze sind, selbst in concentrirter Auflösung, ganz farblos; sie schmecken süfs, etwas adstringirend und ihre Auflösung kann durch schwefelsaures Kali vollständig gefällt werden. Das bis jetzt immer um die Zahl 680 schwankende Atomgewicht des Lanthans hat keinen wissenschaftlichen Werth, da man noch kein völlig reines Oxyd kennt.

Schwefelsaures Lanthanoxyd krystallisirt in kleinen sechsseitigen, durch sechsseitige Pyramiden begränzten Prismen, die 3 At. Krystallwasser enthalten. Dieses Salz hat mit den schwefelsauren Verbindungen der Yttererde, Thonerde u. s. w. die Eigenschaft gemein, dafs es weit weniger löslich in warmem, als in kaltem Wasser ist. Bei 23° C. löst es sich in 42½ Th. Wasser, beim Siedpunkt erfordert es aber 115 Th. — Das krystallisirte Salz löst sich langsam, das wasserfreie aber sehr rasch. Letzteres erhitzt sich mit wenig kaltem Wasser und bildet damit eine Krystallkruste, die sich nachher sehr langsam auflöst. Wird gepulvertes schwefelsaures Lanthanoxyd in Wasser von + 2 bis + 3° geworfen, indem man das Gefäfs so abkühlt, dafs die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 13° steigen kann, so löst sich 1 Theil Salz in weniger als 6 Theilen Wasser und die Lösung bleibt wochenlang unverändert. Wird aber dieselbe auf 30° erwärmt, so erstarrt sie bald zu einem dünnen Krystallbrei, selbst wenn man das Gefäfs beim Beginn der Krystallisation abkühlt. Wenn eine Lösung von 12—14° an einem Punkt erwärmt wird, so dafs hier die Krystallisation beginnt, so verbreitet sie sich auch durch den nicht erwärmten Theil. In starker Glühhitze verliert das schwefelsaure Lanthanoxyd die Hälfte seiner Säure, indem ein unlösliches basisches Salz zurückbleibt.

Salpetersaures Lanthanoxyd ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt in zerfliefslichen, farblosen Prismen. Verdampft man seine Lösung bei 30° und darüber, so erhält man eine undurchsichtige weifse Masse. Wird das Salz vorsichtig erhitzt, so dafs alles Wasser ausgetrieben wird, so schmilzt es und erstarrt beim Abkühlen wieder zu einem farblosen Glase. War die Temperatur indessen zu hoch, so dafs ein Theil Salpetersäure entwichen ist, so ist die geschmolzene Masse ein Gemenge von neutralem und basischem Salze, welches emailweifs erstarrt und das sogleich nach dem Uebergange in den festen Zustand die merkwürdige Eigenschaft hat, in ein voluminöses weifses Pulver zu zerfallen, mit solcher Heftigkeit, dafs Theile davon mehrere Zoll weit geschleudert werden.

Ammoniak fällt aus den Lanthanoxydsalzen nur basische Salze, welche sich nicht auf dem Filtrum auswaschen lassen, sondern in reinem Wasser zu einer Milch auflösen, die durch das Papier geht, was augenblicklich eintritt, wenn das Wasser siedend ist. Wird das basische Salz lange auf dem Filtrum gelassen, so zieht es Kohlensäure an und dann löst sich neutrales Salz auf, welches durch das Filter geht, während kohlensaures Lanthanoxyd zurückbleibt. Weinsaures Lanthanoxyd ist in ätzendem Ammoniak auflöslich.

Das nach dem Ausziehen des Lanthanoxyds mit verdünnter Salpetersäure zurückbleibende Pulver ist ein Gemenge von Ceroxyd mit Lanthanoxyd, in Verbindung mit allen oben angegebenen begleitenden Substanzen. Es ist M. nicht geglückt, eine gute Methode zur Darstellung von reinem Ceroxyd zu finden. Die Salze des Ceroxyduls sind, wie die des Lanthanoxyds, völlig farblos und durch schwefelsaures Kali wird das Ceroxydul völlig aus der Auflösung gefällt. Wird durch Aetzammoniak gefälltes Ceroxydulhydrat auf einem Filter gesammelt, so wird es sogleich gelb und nachdem die Oxydation so sehr als möglich auf diese Weise an der Luft vorgeschritten ist, bleiben nach dem Trocknen

undurchsichtige hellgelbe Klumpen zurück, die Wasser enthalten. Wird dieses durch Hitze ausgetrieben, so bleibt das sogenannte Ceroxyd zurück, welches nicht die geringste Spur von brauner Farbe, aber nach einstündigem Weifsglühen einen Stich ins Rothe hat. Hat das auf die angegebene Weise gebildete Ceroxyd einen Stich ins Braune, oder wird es nach dem Trocknen dunkel, so rührt dies von fremdartigen Substanzen her. Dieses gelbe Oxyd enthält jedoch immer Ceroxydul und es ist M. nicht gelungen, Ceroxyd frei von Ceroxydul zu erhalten. Das glänzende gelbe Oxyd, welches entsteht, wenn Ceroxydulhydrat entweder allein oder gemengt mit Lanthanoxyd u. s. w. der Einwirkung des Chlors ausgesetzt wird, enthält nicht allein Chlor, sondern auch Ceroxydul. Beim Erhitzen des salpetersauren Ceroxyduls erhält man ein hellgelbes Pulver, aus dem mit Salpetersäure viel Ceroxydulsalz ausgezogen werden kann; wird diese Auflösung wieder abgedampft und die getrocknete Masse erhitzt, so erhält man wieder Ceroxydulsalz und diefs findet selbst nach 5maliger Wiederholung der Operation Statt. Was M. Ceroxyd nennt, ist defshalb eine Verbindung von Ceroxyd mit Ceroxydul. Das geglühte Ceroxyd wird von siedender concentrirter Salzsäure kaum, noch weniger von anderen schwächeren Säuren angegriffen. Dagegen löst sich das Hydrat leicht in Salzsäure unter Entwickelung von Chlor auf, aber selbst nach langem Sieden behält die Auflösung eine gelbe Farbe bei. Kaum eine Spur von Ceroxydhydrat löst sich in schwächeren verdünnten Säuren auf, es nimmt aber eine dunklergelbe Farbe an und verbindet sich mit einem Theil der angewendeten Säure. Kohlensaure Alkalien, namentlich kohlensaures Ammoniak lösen das Ceroxydhydrat in grofser Menge und mit glänzend gelber Farbe auf. In bis zum Sieden erhitzten Auflösungen wird das Ceroxyd sogleich durch Oxalsäure zu Ceroxydul reducirt, während sich Kohlensäure entwickelt. Concentrirte Schwefelsäure geht in der Wärme mit dem Ceroxyd sogleich eine lösliche Verbindung ein. Neutrales

schwefelsaures Ceroxyd ist in trocknem Zustande schön gelb, wird durch Erhitzen orangegelb, bei einer höheren Temperatur fast zinnoberroth. Es ist in wenig Wasser löslich, wird aber die Auflösung zum Sieden erhitzt, so setzt sich der gröfsere Theil des Salzes als zähe, weiche, halbdurchsichtige und sehr klebrige Masse ab. Wird die rothgelbe, concentrirte Lösung verdünnt, so wird sie hellgelb und setzt ein schwefelgelbes basisches Salz ab, welches 2500 Th. Wasser zur Lösung bedarf.

Mit schwefelsaurem Kali giebt schwefelsaures Ceroxyd ein schönes, gelbes Salz, welches in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali ganz unlöslich ist; beim Auflösen in Wasser zersetzt es sich aber, unter Abscheidung von basischem Salz. Obschon das Ceroxyd in verdünnten Säuren fast unlöslich ist, so löst es sich doch leicht auf, wenn es mit anderen, leicht löslichen Oxyden gemengt ist.

Das von M. zuerst erhaltene Lanthanoxyd war braun und wurde beim Weifsglühen schmutzigweifs. Durch Erhitzen in Wasserstoff verlor es ebenfalls seine braune Farbe, obwohl es kaum merklich an Gewicht dadurch abnahm. Beim Erhitzen an der Luft kehrte die braune Farbe zurück. Diefs brachte M. auf die Vermuthung, dafs das erhaltene Lanthanoxyd noch von einigen unbekannten Oxyden begleitet sey und im Anfang des Jahrs 1840 gelang es ihm, das Lanthan von der braunfärbenden Substanz zu befreien. Es ist diefs das Didymoxyd, welches den Lanthansalzen, sowie den Cersalzen die diesen Salzen zugeschriebene Amethystfarbe, und den Oxyden der nemlichen Metalle beim Erhitzen bis zum Rothglühen bei Luftzutritt die braune Farbe ertheilt. M. hat dieses Oxyd bis jetzt noch nicht rein darstellen können, er fand indessen, dafs es mit Schwefelsäure eine constante Verbindung eingeht; es läfst sich aber aus der Menge des Krystallwassers der Schlufs ziehen, dafs das Salz ein Doppelsalz ist, obwohl es noch nicht dargethan ist, ob das begleitende Oxyd dem Lanthan oder einem anderen Metalle angehört.

Das schwefelsaure Didymoxyd ist weit löslicher in Wasser, als das schwefelsaure Lanthanoxyd. Hat man die wasserfreien schwefelsauren Salze von Lanthanoxyd und Didymoxyd gemengt, so löst man sie in kleinen Portionen nach einander in 6 Th. kalten Wassers, welches von Aufsen so abgekühlt wird dafs seine Temperatur nicht + 9° übersteigt. Wird dann diese Auflösung bis 40° erwärmt, so fällt ein schwach amethystfarbiges Pulver nieder, welches schwefelsaures Lanthanoxyd ist, verunreinigt durch Didymsalz. Diese Fällung rührt von der Eigenschaft des Lanthansalzes her, in einer gewissen Temperatur seinen Gehalt an chemisch gebundenem Wasser zu verändern. Die klare röthliche Lösung wird abgegossen, vollkommen eingetrocknet, wieder in 6 Th. Wasser von 9° aufgelöst, bis 50° erhitzt und in dieser Temperatur so lange erhalten, als sich noch Salz daraus absetzt. Der in beiden Fällen erhaltene röthliche Niederschlag ist Lanthansalz, weniger verunreinigt durch Didymsalz und giebt, wenn man es 10—12mal nach einander auf dieselbe Weise behandelt, ein fast reines Lanthansalz und aufserdem Lösungen von beiden Salzen, mit denen nach der Verdunstung wieder auf dieselbe Weise verfahren wird.

Die Lösung, welche nun übrig bleibt, ist roth. Sie wird mit ihrer gleichen Gewichtsmenge Wasser, welches mit Schwefelsäure gemischt worden ist, verdünnt und zur Verdunstung an einen lauwarmen Ort gestellt. Wenn dann von dem Volum der gewöhnlich gelben Lösung noch $\frac{1}{6}$ übrig ist, so wird dieses von der auf dem Boden liegenden Salzmasse abgegossen. Diese Salzmasse besteht aus gröfseren rothen Krystallen und kleineren prismatischen Nadeln. Man gieſst ein wenig siedendes Wasser darauf und schnell wieder davon ab mit den kleineren Prismen. Die gröfseren zurückgebliebenen rothen Krystalle werden wieder in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Schwefelsäure versetzt und einer gelinden Verdunstung überlassen, wobei wiederum zweierlei Krystalle erhalten werden, nämlich lange schmale,

rhombische Prismen und gröfsere, mit vielen Facetten versehene rothe Krystalle. Die ersteren werden aus den letzteren, welche schwefelsaures Didymoxyd sind, sorgfältig ausgelesen.

Das schwefelsaure Didymoxyd wird in Wasser gelöst und die Lösung mit überschüssigem Aetzkali gefällt. Der Niederschlag ist Didymoxydhydrat, welches auf ein Filtrum genommen wird. Es besitzt eine bläulich violette Farbe und zieht während des Waschens und Trocknens rasch Kohlensäure an, worauf es trocken hell röthlich-violett ist. Durch Glühen werden Kohlensäure und Wasser leicht ausgetrieben, so dafs Didymoxyd zurückbleibt. Seine Farbe ist braun, aber je nach dem Gemenge von Hydrat und kohlensaurem Salz, welches zersetzt worden ist, und nach der ungleichen Aggregation des Oxyds ist die Farbe ungleich und die Masse bildet theils braune, zuweilen schwarzbraune, harzglänzende Klumpen, theils heller braune und weniger dichte Theile. Das Pulver von dem Gemenge ist hellbraun. Wird dieses Oxyd bis zum Weifsglühen erhitzt, so verliert es die braune Farbe und bekommt dafür eine schmutzigweifse, ins Graugrüne fallende. Sowohl das braune, als auch das schmutzigweifse Oxyd lösen sich leicht in Säuren und das erstere mit Gasentwickelung. Im Wasser scheint es sich nicht in Hydrat zu verwandeln. Das gefällte Didymoxydhydrat ist nicht in kohlensaurem Ammoniak löslich. Vor dem Löthrohr giebt es mit Phosphorsalz im Oxydationsfeuer denselben amethystrothen Stich ins Violette, welchen die Titansäure im Reductionsfeuer giebt. Mit kohlensaurem Natron giebt es auf Platinblech eine grauweifse Masse. Seine Salze sind amethystroth; die Lösungen werden von Schwefelammonium nicht gefällt, soferne nicht eine grofse Menge zugesetzt oder die Flüssigkeit erhitzt wird, worauf sich das Schwefelwasserstoffgas entwickelt und ein basisches, röthliches Salz niederfällt. Das basische Didymsalz, welches durch ätzendes Ammoniak gefällt wird, kann gewaschen werden, ohne dafs es durch das Filter geht.

Die Krystalle des schwefelsauren Didymoxyds, die nach Wallmack dem triklinometrischen System anzugehören scheinen, lösen sich ziemlich langsam in Wasser, aber sie bedürfen zu ihrer Auflösung nicht viel davon, ungefähr 5 Th. bei 15—20°. Das wasserfreie Salz löst sich rasch auf, wenn man es als Pulver in kleinen Portionen nach einander in Wasser vertheilt. Die kalt gesättigte Lösung setzt bei 53° das Salz in Krystallen ab, deren Menge sich mit der Temperatur vermehrt, so dafs 1 Th. Salz im Sieden 50,5 Th. Wasser zur Lösung bedarf. In gelinder Glühhitze zersetzt es sich noch nicht. Nach einstündigem Weifsglühen hat es $^2/_3$ von seiner Säure verloren. Es giebt mit schwefelsaurem Kali ein amethystrothes Doppelsalz, welches in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali vollkommen unlöslich ist.

Das salpetersaure Didymoxyd ist zerfliefslich, schwer krystallisirbar. Die syrupdicke Lösung ist schön roth, im reflectirten Lichte fast blau. Es kann ohne Säureverlust nicht geschmolzen werden, die erstarrende Masse zerfällt nicht, wie das entsprechende Lanthanoxydsalz, zu Pulver, sondern behält ihre Form.

M. gab anfangs an, dafs reine Yttererde sowohl, als auch die Salze dieser Basis, mit einer farblosen Säure farblos seyen; seine Versuche zeigten indessen nur, dafs alle von ihm verarbeitete Yttererde leicht in zwei Antheile sich trennen liefs, von denen der eine eine stärkere und farblose Basis, der andere eine schwächere war, die, jenachdem sie frei von Yttererde war, in der Hitze eine intensive gelbe Farbe annahm und mit Säuren Salze von röthlicher Farbe gab. M. machte bei seinen fortgesetzten Versuchen die Entdeckung, dafs der bisher als Yttererde betrachtete Körper ein Gemenge von wenigstens drei Oxyden sey, von denen zwei neu zu seyn scheinen, die aber in ihrem Verhalten vieles gemein haben.

Das Verhalten, welches diesen Oxyden eigenthümlich ist,

und sie von allen anderen unterscheidet, besteht 1) darin, dafs sie, obwohl starke Basen, und zwar alle stärker als die Beryllerde, unlöslich in Wasser und den ätzenden Akalien, andererseits aber, selbst nachdem sie einer starken Hitze ausgesetzt worden waren, in einer siedenden Auflösung von kohlensaurem Natron löslich sind, obgleich nach einigen Tagen der gröfsere Theil sich aus seiner Auflösung als Doppelsalz ausscheidet; 2) dafs sie, mit Kohlensäure verbunden, in einer kalten Lösung von kohlensaurem Ammoniak sehr löslich sind und dafs, wenn eine solche Lösung mit ihnen gesättigt wird, ein Doppelsalz von kohlensaurem Ammoniak und den oben erwähnten kohlensauren Salzen sogleich sich abzuscheiden beginnt, und zwar in einer solchen Menge, dafs nach einigen Stunden sehr wenig Oxyd aufgelöst zurückbleibt. Hieraus lassen sich die Beobachtungen mehrerer Chemiker erklären, dafs die Yttererde sich zuweilen reichlich, zuweilen kaum in kohlensaurem Ammoniak auflöst, ferner dafs die Salze dieser Oxyde einen süfsen Geschmack haben, und dafs die schwefelsauren Salze sich mit gröfserer Schwierigkeit in warmem, als in kaltem Wasser auflösen, ohne dafs daraus folgt, dafs sie mit schwefelsaurem Kali Doppelsalze bilden, die in einer gesättigten Auflösung des letzteren unlöslich sind.

Wird der Name Yttererde der stärksten dieser Basen vorbehalten und nennt man die, welche der Reihe nach zunächst kommt, Terbiumoxyd, während die schwächste den Namen Erbiumoxyd erhält, so haben wir folgende charakteristische Verschiedenheiten dieser drei Körper: die salpetersaure Yttererde ist äufserst zerfliefslich, so sehr, dafs wenn eine geringe Menge einer Auflösung dieses Salzes wochenlang an einem warmen Ort gelassen wird, das gebildete Salz nicht frei von Feuchtigkeit ist. Die Auflösung des salpetersauren Terbiumoxyds, welche eine blafsrothe Farbe besitzt, verdampft bald, indem sie eine strahlige krystallinische Masse zurückläfst, die sich an der Luft nicht verändert, sie müfste denn sehr feucht seyn. Die Krystalle

von schwefelsaurer Yttererde sind farblos und bleiben wochenlang an der Luft bei einer von 30—70° C. wechselnden Temperatur hell und durchsichtig, während eine Auflösung von schwefelsaurem Terbiumoxyd beim Abdampfen bei einer niedrigen Temperatur ein Salz giebt, welches sogleich zu einem weifsen Pulver efflorescirt. Terbiumoxyd, dessen Salze eine röthliche Farbe besitzen, scheint im reinen Zustande farblos zu seyn, wie die Yttererde. Das Erbiumoxyd unterscheidet sich von den beiden ersteren dadurch, dafs es eine dunkel orangegelbe Farbe beim Erhitzen unter Luftzutritt annimmt, welcher Farbe es mit einem unbedeutenden Gewichtsverluste durch Erhitzen in Wasserstoffgas wieder beraubt wird, und der Anwesenheit von Erbiumoxyd verdankt die Ytterde ihre gelbe Farbe, wenn sie so bereitet wird, wie bisher angegeben wurde. Es ist wahrscheinlich, dafs in allen den Fällen, wo man glaubte, eine farblose Yttererde erhalten zu haben, die vermeintliche Yttererde meistentheils aus Beryllerde bestanden hat, wenigstens ehe es bekannt war, wie die letztere vollständig abzuscheiden sey.

Das schwefelsaure und salpetersaure Erbiumoxyd sind beide farblos, obwohl die Auflösung des Oxyds in Säuren zuweilen gelb ist und das schwefelsaure Salz nicht efflorescirt.

Diese und viele andere, nicht so hervorragende Unterschiede zwischen den drei Oxyden scheinen es aufser allen Zweifel zu setzen, dafs die bisherige Yttererde nichts anderes, als ein Gemenge dieser drei Basen ist, wenigstens ist diefs mit der aus dem Gadolinit, Cerin, Cerit und Orthit bereiteten Yttererde der Fall.

Wenn man Aetzammoniak in geringer Menge auf einmal einer Auflösung von gewöhnlicher Yttererde in Salzsäure zusetzt und der auf jeden Zusatz erfolgende Niederschlag besonders gewaschen und getrocknet wird, so erhält man basische Salze, von denen die zuletzt niedergefallenen farblos sind und blofs Yttererde enthalten. Wenn wir in umgekehrter Ordnung von diesen letzten zurückgehen, so finden wir, dafs die Niederschläge fast

durchsichtig und röthlich werden, dafs sie mehr und mehr Terbiumoxyd enthalten, während die ersten Niederschläge die gröfste Menge von Erbiumoxyd, gemengt mit Terbiumoxyd und Yttererde, enthalten. Wenn eine Auflösung von gewöhnlicher Yttererde in Salpetersäure auf dieselbe Weise behandelt wird, und die verschiedenen Niederschläge besonders erhitzt werden, so giebt der erste Niederschlag ein dunkelgelbes Oxyd und die Farbe eines jeden der folgenden ist immer bleicher, bis endlich ein weifses Oxyd erhalten wird, welches hauptsächlich aus Yttererde, nebst wenig Terbiumoxyd besteht. Bei diesen Versuchen ist es von Wichtigkeit, dafs die Yttererde frei von Eisen, Uran etc. ist, was bedeutende Schwierigkeiten hat. Es ist daher besser mit einer schwachen Auflösung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu fällen, und wenn der Niederschlag nicht mehr einen Stich ins bläulichgrüne hat, alsdann, wie oben angegeben ist, Ammoniak anzuwenden. — Noch besser ist es, wenn man zu einer Auflösung von Yttererde eine Portion freier Säure zusetzt und sie dann in eine Auflösung von zweifach oxalsaurem Kali tropfenweise bringt, wobei man beständig umrührt, bis sich der Niederschlag nicht mehr wieder auflöst. Es bildet sich in einigen Stunden ein Niederschlag, welcher abgeschieden werden mufs, und die zurückbleibende Lösung wird, wie oben angegeben ist, behandelt, so lange sich ein Niederschlag bildet. Wird alsdann die zurückbleibende Flüssigkeit mit einem Alkali neutralisirt, so erhält man eine geringe Menge von fast reiner oxalsaurer Yttererde. Die ersterhaltenen Niederschläge sind krystallinisch und fallen schnell nieder, während der letzte, welcher pulveriger ist, langsam niederfällt. Die ersteren enthalten das meiste Erbiumoxyd, gemengt mit Terbiumoxyd und Yttererde; die nächsten enthalten weniger Erbiumoxyd, mehr Terbiumoxyd und Yttererde, während die letzteren immer mehr Yttererde, gemengt mit Terbiumoxyd, enthalten. Die ersten Niederschläge sind immer röthlich und die letzten farblos. Wenn eine Mengung von oxal-

sauren Salzen dieser Basen mit einer sehr verdünnten Säure behandelt wird, so erhält man zuerst ein meistens Yttererde enthaltendes Salz, dann eins, das reicher an Terbiumoxyd ist und der Rückstand enthält hauptsächlich Erbiumoxyd. M. erhielt einmal ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurem Erbiumoxyd (welches schwer in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali löslich ist) dadurch, dafs er eine etwas concentrirte Lösung von salpetersaurem Terbiumoxyd und Erbiumoxyd mit einem Ueberschufs von schwefelsaurem Kali behandelte.

Auch von R. Hermann*) sind Arbeiten über das Cer und Lanthan publicirt worden, deren Mittheilung indessen unterlassen werden kann, da ihm die Existenz des begleitenden Didym's, so wenig wie die der anderen neuen Metalle, bekannt war.

H. Rose**) fand bei Untersuchung von Gadoliniten, dafs alles, was man früher für Yttererde gehalten hat, höchstwahrscheinlich ein Gemenge von Yttererde mit wenigstens 6 Oxyden, worunter Beryllerde, und wohl auch mit etwas Thonerde, gewesen sey; ferner noch mit einer die röthliche Farbe des schwefelsauren Salzes bedingenden Substanz. — Aus reiner Yttererde kann, nach R., durch Glühen mit Kohle in Chlorgas, kein flüchtiges Chloryttrium erhalten werden, wie man bisher annahm.

Nach L. L. Bonaparte***) hat man in der Baldriansäure ein bequemes Mittel der Trennung des Ceroxyds von dem Oxyd des Didym's. Versetzt man eine concentrirte Lösung der beiden Oxyde in Salpetersäure mit Baldriansäure, so fällt baldriansaures Ceroxyd nieder, während Didymoxyd, jedoch gemengt mit noch etwas Ceroxyd, aufgelöst bleibt. Ob das Lanthanoxyd auch mit gefällt wird oder aufgelöst bleibt, hat B. nicht angegeben.

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXX. S. 184. u. 197.
**) Poggend. Annal. Bd. LIX. S. 101.
***) Compt. rend. T. XVI. p. 1008.

Leichte Darstellungsart reiner Zirkonerde.

Wenn man, nach Th. Scheerer*), geschlämmten Zirkon mit dem 4fachen Gewicht kohlensauren Natrons schmilzt, so erhält man beim Behandeln mit Wasser eine Auflösung von kieselsaurem Natron und kohlensaurem Natron, in welcher Flocken von Eisenoxyd, zuweilen auch von Manganoxyd und einigen anderen Stoffen aufgeschwemmt werden, sobald man die Flüssigkeit umrührt. Auf dem Boden des Glases liegt dagegen ein schweres, weifses, sandartiges Pulver, das bei näherer Untersuchung als eine krystallisirte Verbindung von Zirkonerde mit Natron erkannt wird. Man braucht dann die überstehende Flüssigkeit mit den darin aufgeschlämmten Substanzen abzugiefsen und diefs mehreremal zu wiederholen, um das Zirkonerde-Natron zu isoliren. Dasselbe kann zuletzt noch auf einem Filtrum ausgewaschen werden, jedoch nicht zu lange, weil die Verbindung von reinem Wasser nach und nach zersetzt wird, indem sich ein Theil Zirkonerde, in der in Säuren unlösliche Modification, abscheidet. Wird das Zirkonerde-Natron mit Salzsäure übergossen, so erhitzt sich die Masse unter starkem Aufschwellen, aber ohne Gasentwickelung; fügt man nach einiger Zeit Wasser hinzu, so erhält man eine klare Auflösung, aus welcher man durch Fällung mittelst Ammoniak und Auswaschen völlig reines, schneeweifses Zirkonerdehydrat abscheiden kann.

Ueber die Lichterscheinung beim Glühen des Chromoxyds und Gadolinits.

Bei seinen früheren Versuchen**) über diesen Gegenstand konnte H. Rose keine Temperaturerhöhung wahrnehmen. Er

*) Poggend. Annal. B. LIX. S. 481.

**) Poggend. Ann. Bd. LII. S. 596. u. diese Ann. Bd. XL. S. 196.

wiederholte diese Versuche nun mit Gadolinit und mit Chromoxyd*), welche beide beim Glühen die Lichterscheinung in ausgezeichnetem Grade zeigen, und fand, dafs dabei allerdings eine Erhöhung der Temperatur eintrete, die aber bei dem Chromoxyd und der Titansäure nicht sehr bedeutend seyn kann. H. R. legte bei Ausführung dieser Versuche ganze Stücke des Minerals in eine enge, schwer schmelzbare Glasröhre, deren eines offenes Ende an eine Thermometerröhre angeschmolzen, umgebogen und in Wasser getaucht war. Brachte man dann die Röhre zum Glühen, so wurde in dem Moment die Luftentwickelung stärker, wo die Lichterscheinung sich zeigte.

Das spec. Gew. des ungeglühten Gadolinits von Ytterby fand R. bei verschiedenen Stücken als Resultat von mehr als 30 Versuchen zwischen 4,097 und 4,226, das des geglühten zwischen 4,287 und 4,456. Der Glühverlust betrug nur zwischen 0,38 und 0,43 pC.

Bereitung der Chromsäure.

Uebergiefst man, nach Schrötter**), chromsaures Bleioxyd mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und läfst den dünnen Brei 24 Stunden stehen, so ist, namentlich bei gelinder Erwärmung, die Zersetzung vollständig erfolgt. Setzt man alsdann Wasser hinzu, so scheidet sich das gebildete schwefelsaure Bleioxyd als weifses Pulver ab und die klar abgegossene rothe Flüssigkeit ist ein Gemenge von Schwefelsäure und Chromsäure. Sie wird, am besten in einer Retorte, verdampft, bis sie anfängt zu stofsen, wo beim Erkalten ein grofser Theil der Chromsäure in den

*) Poggend. Ann. Bd. LIX. S. 479.
**) Poggend. Annal. Bd. LX. p. 616.

schönsten, carmoisinrothen Krystallen sich abscheidet. Beim weiteren Abdampfen derselben und abermaligen Erkalten erhält man noch, aber bedeutend weniger Chromsäure, als das erste Mal. Hat aber die Flüssigkeit eine gewisse Concentration erreicht, nämlich ungefähr eine Dichte von 1,55, so scheidet sich fast alle Chromsäure aus. Es fand sich, dafs 100 Th. dieser grünlich aussehenden Flüssigkeit nur 4,5 Th. Chromoxyd gaben, welches gröfstentheils als Säure darin vorhanden war, von der sich bei längerem ruhigen Stehen in einem geschlossenen Gefäfse noch der gröfste Theil absetzte. Bei Anwendung einer reinen, von Chlorverbindungen freien Schwefelsäure, wird nur eine unbedeutende Menge Chromsäure zu Oxyd reducirt.

Diese Säure enthält, nach dem Trocknen auf Thonplatten, keine weitere Verunreinigung, als 1,2 pC. Schwefelsäure.

Wenn man das chromsaure Bleioxyd, bevor es mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird, mit soviel Wasser übergiefst, dafs dasselbe einen dünnen Brei bildet, so findet nur eine theilweise Zerlegung desselben Statt, man mag auch noch so viel Schwefelsäure hinzusetzen. Bei 1 At. dieser Säure auf 1 At. Bleisalz ist die Reaction unbedeutend, selbst wenn man bis zum Kochen erwärmt; nimmt man aber 7 At. Säure auf 1 At. Salz, d. i. 2 bis 2½ Th. derselben, so scheidet sich sogleich ein schweres, blafsgelbes Pulver ab, welches wahrscheinlich nur ein Gemenge von schwefelsaurem und chromsauren Bleioxyd ist.

S. hat ferner beobachtet, dafs die Chromsäure nur in einer Schwefelsäure von gewisser Concentration unlöslich oder wenigstens nur sehr wenig löslich ist. Setzt man nämlich zu einer Lösung von Chromsäure in concentrirter Schwefelsäure nach und nach etwas Wasser hinzu, so schlägt sich plötzlich eine solche Menge Chromsäure nieder, dafs die Flüssigkeit davon anfangs ganz breiartig ist, bei Zusatz von mehr Wasser aber wird wieder alles gelöst.

Obwohl es keinem Zweifel unterliegt, dafs die karmoisin-

rothen Krystalle keine chemisch gebundene Schwefelsäure enthalten, so ist es doch sehr wahrscheinlich, dafs es eine solche Verbindung giebt; diese ist aber dann nicht roth, sondern gelbbraun. Bringt man nämlich etwas Chromsäure in ganz bleifreie Schwefelsäure, so löst sich dieselbe darin mit rother Farbe auf; bei mehr Chromsäure nimmt die Lösung aber eine gelbbraune Farbe an, und nach mehreren Stunden hat sich ein ebenso gefärbtes Sediment gebildet, während die überstehende Flüssigkeit nur wenig Chromsäure enthält. Dieser gelbbraune Niederschlag ist in concentrirter Schwefelsäure nicht weiter löslich, wird derselbe aber damit auf 250° erwärmt, so löst er sich auf und scheidet sich beim Erkalten zum Theil wieder ab. Ein Tropfen Wasser darauf gebracht, scheidet augenblicklich rothe Chromsäure aus. Derselbe braune Körper bildet sich auch, wenn man wasserfreie Schwefelsäure mit Chromsäure zusammenbringt. Schr. hält es, einigen Analysen zufolge, für wahrscheinlich, dafs dieser Körper nach der Formel CrO_3, $3SO_3$ zusammengesetzt sey.

Neue Sauerstoffsäure des Chroms.

Wenn man, nach Barreswil*), zu 10—15 Th. Wasserstoffsuperoxyd eine Auflösung von Chromsäure setzt, so geht die gelbe Farbe dieser Säure augenblicklich in eine intensiv indigblaue über, die jedoch sehr unbeständig ist, denn oft verschwindet sie beinahe augenblicklich, indem gleichzeitig eine lebhafte Sauerstoffentwickelung eintritt. Durch Aufsammlung des Gases, welches sich bei Einwirkung einer gewogenen Menge sauren chromsauren Kali's auf sehr viel Säure enthaltendes Wasserstoffsuperoxyd entwickelt, glaubt B. mit Wahrscheinlichkeit die Formel dieser neuen Verbindung ausgemittelt zu haben. 1 Aeq. saures chromsaures Kali lieferte 4 Aeq. Sauerstoffgas:

*) Compt. rend. T. XVI.

$KO, 2\,CrO_3 + \overline{A}$ *) $= KO, \overline{A} + Cr_2O_3, \overline{A} + O_4$.

Von den 4 Aeq. Sauerstoff rühren 3 Aeq. von der Chromsäure und 1 Aeq. von dem Superoxyd. Nimmt man nun an, dafs sich dieser Sauerstoff aus der neuen Säure des Chroms entbunden habe, so erhält man dafür die Formel Cr_2O_7.

Diese Ueberchromsäure konnte B. bis jetzt nicht isoliren; in ätherischer Lösung kann man sie indessen erhalten, wenn man Bariumsuperoxyd in Salzsäure löst, das entstandene Wasserstoffsuperoxyd mit einer Schicht von Aether übergiefst, nach und nach eine Lösung von saurem chromsaurem Kali hinzusetzt und schüttelt. Der Aether nimmt nur die blaue Verbindung auf. Versucht man diese Auflösung abzudampfen, so concentrirt sie sich und der Aether wird vollständig ausgetrieben; die blaue Farbe verschwindet dann, indem Sauerstoff entweicht und Chromsäure bleibt zurück.

Bei Gegenwart starker Basen geht die Zersetzung der Ueberchromsäure noch lebhafter vor sich, unter Entwickelung von Sauerstoff und Bildung eines chromsauren Salzes. Ammoniak und organische Basen, in Alkohol oder Aether aufgelöst, können sich mit der Ueberchromsäure zu Verbindungen vereinigen, aus denen eine stärkere Säure die blaue Säure austreibt. Die Chinin-Verbindung ist beständiger, löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Man kann sie isoliren und trocknen, ohne dafs dieselbe sich zersetzt.

B. erwähnt noch, dafs er auch bei ähnlicher Behandlung der *Vanadinsäure* eine neue, intensiv rothe Verbindung erhalten habe.

Chromchlorid.

Neutrales Chromchlorid läfst, nach Moberg**), wenn es bei 100° in einem Luftstrom so lange getrocknet wird, bis es

*) $\overline{A}$ bedeutet hier irgend eine Mineralsäure.

**) Dissertat. chem. de chloreto chromico u. Berzel. Jahresber. XXIII. S. 229.

nichts mehr an Gewicht verliert, eine grüne, nach der Formel $Cr_2Cl_6 + 9\ H_2O$ zusammengesetzte Masse zurück. Bei 120° abgedampft, bleibt eine röthliche, in Wasser jedoch noch lösliche Masse zurück, welche $= 4\ Cr_2Cl_6 + Cr_2O_3 + 24$ aq. ist. Wird die Auflösung dieser Verbindung verdunstet und der Rückstand stärker erhitzt, so wird die Masse an der Oberfläche roth und am Boden grau. Sie löst sich nur langsam in Wasser, leichter in der Wärme, mit Hinterlassung eines sehr geringen grünen Rückstandes. Die grüne Lösung enthält die Verbindung $Cr_2O_3 + 2\ Cr_2Cl_6 + 10$ aq. Wird die Lösung mit Ammoniak übersättigt, so ist der Niederschlag blau und die Flüssigkeit beim Durchsehen roth.

Ein Theil dieser Lösung wurde unter beständigem Umrühren bei 150° eingetrocknet, wobei ein rothgraues Pulver zurückblieb. Dasselbe löste sich noch schwieriger in Wasser als vorher und bestand aus $Cr_2O_3 + 2\ Cr_2Cl_6 + 8$ aq.

Neutrales Chromchlorid verliert bei 170° unter Aufblähen Wasser und Salzsäure; bei 200° bleibt eine graue Masse, die mit Wasser eine dunkelgrüne Lösung giebt, worin ein leichtes blaues Pulver suspendirt ist und ein schweres rothes Pulver sich zu Boden setzt. Die grüne Lösung und das leichte blaue Pulver, das ebenfalls in Wasser löslich war, zeigten gleiche Zusammensetzung $= Cr_2O_3 + 3\ Cr_2Cl_6$. Das rothe Pulver löste sich ebenfalls in Wasser, nachdem die Lösung davon abgegossen war und bestand aus $Cr_2O_3 + 2\ Cr_2Cl_6$.

Wird Chromchlorid erhitzt, bis die Retorte am Boden glüht, so wird es anfangs roth und krystallinisch, darauf heller, dann aschgrau, zuletzt ins Grüne ziehend. Durch Behandlung mit Wasser wurden Verbindungen ausgezogen, welche zuerst chromsaures Chromoxyd, darauf das gewöhnliche $Cr_2O_3 + 2\ Cr_2Cl_6$ und zuletzt als unlöslicher graurother Rückstand, eine Verbindung von $2\ Cr_2O_3 + Cr_2Cl_6$ zu seyn scheinen. Letztere entsteht auch, wenn man Chromchlorid in einem Platintiegel glüht.

Das blaue Chlorchrom, welches erhalten wird, wenn man chromsaures Bleioxyd bei künstlicher Abkühlung mit Salzsäure und Alkohol behandelt, wie Berlin zuerst angegeben hat, scheint Chromchlorid verbunden mit einem höheren Chlorid zu enthalten. Es giebt beim Verdunsten über Schwefelsäure und Kalk Chlor ab und läfst eine aufgequollene grüne Masse zurück, die bei der Auflösung in Wasser Chlor abgiebt.

Wird Chromchlorid, durch Glühen von Chromoxyd und Kohlenpulver in Chlorgas, bereitet, in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, so entwickelt sich Salzsäure und es wird weifs oder graulich. Bei diesem Versuch verlor es nicht ganz $^1/_4$ von seinem Gewicht, im Mittel 24,74 pC. Dieser Chlorverlust beträgt mehr, als einer Verwandlung des $Cr_2 Cl_6$ in 2 $Cr Cl_2$ entsprechen würde, was nicht mehr als 21,79 pC. seyn dürfte. Berzelius glaubt daher, dafs das Wasserstoffgas nicht völlig trocken war und dafs ein Theil der neuen Verbindung sich auf Kosten des Wassers oxydirt hatte.

Zusammensetzung der Eisensäure.

H. Rose*) hat eine Anzahl Analysen angestellt, um die Zusammensetzung der von Fremy entdeckten Eisensäure auszumitteln. Er bediente sich zur Darstellung der Auflösung des eisensauren Kali's einer Grove'schen Säule von 6 Elementen aus Platinblech und amalgamirtem Zink, ersteres in Salpetersäure, letzteres in verdünnte Schwefelsäure getaucht. Zum positiven Pol wurde eine Platte von englischem Roheisen genommen, zum negativen Pol theils ebenfalls eine Eisenplatte, oder besser eine Platinplatte. Beide Pole wurden in zwei möglichst concentrirte Kaliauflösungen gesenkt, die von einander durch einen Thon-

*) Poggend. Annal. Bd. LIX. S. 315.

cylinder getrennt waren. Nach 24 Stunden hatte sich in der mit dem positiven Pole verbundenen Kalilösung so viel Eisensäure erzeugt, dafs die Lösung dunkelroth, undurchsichtig erschien. Sie erhält sich am längsten unzersetzt bei Ueberschufs von Aetzkali; beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die rothe Farbe sehr bald, unter Abscheidung von Eisenoxyd; beim Verdünnen mit Salzlösungen (Chlorkalium, schwefelsaurem, kohlensaurem, salpetersaurem Kali und Natron) erfolgt die Zersetzung langsamer. Ammoniaksalze bringen eine plötzliche Entfärbung und Abscheidung von Oxyd hervor, insofern das freiwerdende Ammoniak die Eisensäure sogleich reducirt. Säuren im Ueberschufs zersetzen das eisensaure Kali ebenfalls augenblicklich. Schweflige Säure erzeugt damit Eisenoxyd und Schwefelsäure.

Concentrirte wässrige Lösungen von einigen Salzen organischer Säuren zersetzen das eisensaure Kali sogleich, während es in anderen sich lange unzersetzt erhält. Am schnellsten tritt die Zersetzung mit weinsauren, traubensauren und äpfelsauren Alkalien ein; es scheidet sich dabei kein Eisenoxyd ab. Citronsaures Alkali bewirkt dagegen nur sehr langsam die Zersetzung, unter Abscheidung von Eisenoxyd. Aehnlich dem citronsauren, verhält sich oxalsaures, essigsaures, ameisensaures und benzoësaures Kali. Zucker, sowie Eiweifs, bewirken ohne Abscheidung von Eisenoxyd eine rasche Zersetzung; ähnlich verhält sich Alkohol, jedoch unter Fällung von Oxyd.

Leitet man durch eine concentrirte Auflösung von eisensaurem Kali mit Ueberschufs an Kali Schwefelwasserstoffgas, so erhält man eine schwarze Masse, die beim Verdünnen mit viel Wasser eine tiefgrüne Flüssigkeit bildet, und die beim Kochen nur Schwefeleisen absetzt, wenn sie concentrirt ist. R. schreibt diefs einem Schwefelsalz zu, aus Schwefelkalium und Schwefeleisen bestehend, das vielleicht der Eisensäure entsprechend zusammengesetzt ist.

Um die Zusammensetzung der Eisensäure zu ermitteln, fällte

R. aus dem eisensauren Kali mittelst schwefligsaurem Gas Eisenoxyd und bestimmte die Quantität desselben, so wie auch die der gebildeten Schwefelsäure. Die Resultate stimmten meistens mit der Formel $Fe\,O_3$, so dafs über die Zusammensetzung der Eisensäure kein Zweifel bleibt.

Auch D. Smith*) beschäftigte sich mit der Zusammensetzung der Eisensäure. Er bereitete das eisensaure Kali, indem er käufliches Eisenoxyd, nach dem Auswaschen mit heifsem Wasser und Glühen, mit dem 4fachen Gewicht Salpeter innig mengte und in einem damit halb gefüllten, gut verschlossenen Tiegel 1 Stunde lang roth glühte. Hat man die Temperatur richtig getroffen, so erhält man eine poröse, röthlichbraune Masse, die heifs pulverisirt sich in verschlossenen Gefäfsen aufbewahren läfst.

Bei der Auflösung dieses Salzes in eiskaltem Wasser erhält man eine tief amethystrothe, fast undurchsichtige Lösung, die nach Smith mit Oxalsäure, Kohlensäure, mit Salzsäure Chlor entwickelt. Die Salze der Erden werden nicht davon gefällt, mit Ausnahme der Barytsalze, welche damit einen karmoisinrothen Niederschlag geben, der sich auswaschen und bei 100° trocknen läfst. Aus Nickel-, Kobalt- und Mangansalzen werden die Hyperoxyde gefällt; mit Zink- und analogen Salzen entsteht unter Sauerstoffentwickelung eine Fällung der Oxyde.

Leitet man durch diese amethystrothe Auflösung oder durch concentrirte Kalilauge, in welcher Eisenoxydhydrat suspendirt ist, hinreichend Chlorgas, so entsteht eine purpurrothe Lösung, die sich etwas langsamer zersetzt und aus der Smith ein rothes, jedoch nicht eisenoxydfreies Salz durch Abdampfen darstellte.**)

Smith bestimmte die Zusammensetzung der Eisensäure, indem

*) Philos. Magaz. Septbr. 1843. p. 217.

**) Smith beobachtete auch eine beständigere smaragdgrüne Kaliverbindung, die aber, wie Rose angiebt, nichts anderes als mangansaures Salz ist.

er aus der Lösung des eisensauren Kali's durch Kochen das Sauerstoffgas austrieb, sein Gewicht aus dem erhaltenen Volum berechnete; gleichzeitig wurde das in der Flüssigkeit abgeschiedene Eisenoxyd quantitativ bestimmt.

Das durch Fällung des amethystrothen Kalisalzes mit Chlorbarium in verschlossenen Gefäfsen, Auswaschen mit luftfreiem Wasser und Trocknen bei 100° erhaltene Barytsalz ist dunkelkarmoisinroth und zersetzt sich in starker Hitze, unter Abgabe von Wasser und Sauerstoff. S. erhielt bei der Analyse dieses Zahlen, die ebenfalls zu der Formel $Fe O_3$ für die Eisensäure führen.

Reines Zinkoxyd auf nassem Wege.

Man löst, nach Defferre*), 125 Th. Zink in 500 Th. Salzsäure auf, fügt alsdann 8 Th. Salpetersäure hinzu und erwärmt, um das Eisen zu oxydiren, verdampft zur Trockne, löst in Wasser auf, stellt die Lösung 24 Stunden lang mit 8 Th. kohlensaurem Kalk zusammen und filtrirt. Die klare Flüssigkeit fällt man, nach Soubeiran's Erfahrung, am besten heifs, mit verdünntem Ammoniak, das man nach und nach hinzusetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Es bleibt nur wenig Zinkoxyd in Auflösung und der gut gewaschene Niederschlag enthält kaum eine Spur eines anderen Salzes.

Neues Zinksalz.

v. Kobell**) hat ein saures schwefelsaures Zinkoxyd analysirt und seine Krystallform genau bestimmt. Es hatte sich aus einer Auflösung von zinkhaltigem Kupfervitriol mit überschüssiger

*) Journ. de pharm. T. V. p. 70.

**) Journ. für prakt. Chemie. Bd. XXVIII. S. 492.

Säure, aus welcher durch kohlensaures Natron ein Theil der Basen gefällt worden war, abgesetzt. Durch Umkrystallisiren liefs es sich rein und farblos erhalten. Die Analyse führte zu der Formel $Zn\,O, 2\,SO_3 + 9$ aq.

Anwendung des Chlorzinks als Zersetzungsmittel.

Erhitzt man, nach Gerhardt*), geschmolzenes Chlorzink in einer geräumigen Retorte bis es teigartig wird, und setzt alsdann Camphor portionenweise hinzu, so bläht sich die Masse unter Schwärzung etwas auf und es geht eine gelbliche, noch stark camphorhaltige Flüssigkeit über, die man davon durch eine neue Rectification über Chlorzink befreien kann. Diese Flüssigkeit ist ein Kohlenwasserstoff.

Destillirt man Anisöl über Chlorzink auf dieselbe Weise, so treten dieselben Erscheinungen, wie mit wasserfreier Phosphorsäure, ein; es geht indessen kein Kohlenwasserstoff, sondern eine Flüssigkeit über, die bald Krystalle absetzt, welche wahrscheinlich mit dem *Anisoin* identisch sind. Der flüssige Antheil löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön rother Farbe auf; Wasser bewirkt keine Abscheidung, es bleibt aber eine Säure in Auflösung, für deren Barytsalz G. die Formel $C_{10}\,H_{11}\,Ba\,O, SO_3 +$ aq. aufstellt. Die Flüssigkeit soll mit dem festen Anisöl isomer und $= C_{10}\,H_{12}\,O =$ 2 Vol. Dampf, seyn.

Uran und seine Verbindungen.

Aufser den schon in den Annalen**) mitgetheilten Arbeiten über das Uran von Peligot, Ebelmen, Kühn und Wertheim,

*) Revue scientifique T. XIV. S. 182.
**) Bd. XLI. S. 337 u. Bd. XLIV. S. 274.

sind auch noch von Rammelsberg Abhandlungen über die Salze des Uranoxyduls publicirt worden.

Rammelsberg*) fand als Atomgewicht dieses Metalls im Mittel dreier Analysen des Uranchlorürs, die Zahl 787,5, nach eilf anderen Versuchen, dieselbe durch Reduction des Oxydoxyduls mittelst Wasserstoffgas auszumitteln, schwankt sie zwischen 580 und 736. — R. hat aufserdem mehrere Verbindungen des Uranoxyduls untersucht, nämlich:

Uranbromür, $U Br_2 + 4$ aq. bildet undeutliche, grüne, zerfliefsliche Krystalle. Das schwer krystallisirbare *Jodür* zersetzt sich beim Abdampfen, unter Bildung von *Jodid*.

Uranoyanür läfst sich nicht aus dem Chlorür durch Cyankalium darstellen, insofern unter Fällung von Oxydulhydrat, Blausäure frei wird. — *Uransulfocyanür* ist dunkelgrün, krystallinisch und zerfliefslich.

Das *schwefelsaure Uranoxydul*, $UO, SO_3 + 4$ aq. bildet mit schwefelsaurem Kali und Ammoniak Doppelsalze, von welchen ersteres die Formel $KO, SO_3 + 2 (UO, SO_3) + aq.$, letzteres aber die Formel $N_2 H_8 O, SO_3 + UO, SO_3$ hat.

Basisch schwefligsaures Uranoxydul $2 UO, SO_2 + 2$ aq. ist ein unlösliches grünes Pulver. Bei der Fällung von Uranchlorür mit unterschwefligsaurem Alkali bildet sich dieses Salz ebenfalls unter Abscheidung von Schwefel und schwefliger Säure.

Phosphorsaures Uranoxydul, $2 UO, P_2 O_5 + 3$ aq. ist grün, im frisch gefällten Zustande nur in concentrirter Salzsäure löslich.

Auch die Kohlensäure verbindet sich mit dem Uranoxydul, während bei Gegenwart eines Alkali's ein unauflösliches Doppelsalz entsteht, dessen Lösung in der Wärme leicht zersetzt wird.

Kocht man neutrales oxalsaures Uranoxydul, $UO, \overline{O} + 3$ aq. mit Oxalsäure, so entsteht ein saures Salz, welches 2 At. Basis, 3 At. Säure und 2 At. Wasser enthält. Es verbinden sich ferner

*) Poggend. Annal. Bd. LIX. S. 1.

5 At. des neutralen Salzes mit 1 At. oxalsaurem Kali und 10 At. Wasser zu einem unlöslichen Doppelsalze. Das nicht krystallisirende Ammoniakdoppelsalz hat die Formel $N_2 H_8 O, \overline{O} + UO, \overline{O} + aq.$

Chlor-, Brom- und Jodsäure werden von Uranoxydul reducirt, so dafs sich keine beständigen Verbindungen bilden.

Arsensaures Uranoxydul, $2 UO, As_2 O_5 + 4$ aq. verwandelt sich, bei der Fällung aus der Auflösung in Säuren, in eine basische Verbindung mit 3 At. Oxydul.

Antimonsaures Uranoxydul, $5 UO, 3 Sb_2 O_5 + 15$ aq. ist ein unlösliches grünes Pulver. — *Wolframsaures* Uranoxydul ist bräunlich und enthält 1 At. Base, 3 At. Säure und 6 At. Wasser. — Molybdänsaure Salze werden durch Uranchlorür unter Bildung von molybdänsaurem Molybdänoxyd und molybdänsaurem Uranoxyd reducirt. Ganz analog verhalten sich chromsaure Salze.

Weinsaures Uranoxydul ist unlöslich, enthält 3 At. Basis, 2 At. Säure und 6 At Wasser, von denen $^3/_4$ bei 100° entweichen. Weinsaures Uranoxydulkali bildet eine braune, nicht krystallisirende Auflösung, aus welcher das Oxydul durch Ammoniak nicht gefällt wird.

Das essigsaure Salz zersetzt sich beim Verdampfen; die Verbindungen des Uranoxyduls mit Ameisen- und Bernsteinsäure sind unlöslich.

Das reine *Uranoxyd* erhält man nach Malaguti*) auf folgende Weise: Eine Lösung von salpetersaurem Uranoxyd in absolutem Alkohol wird bei gelinder Wärme verdampft. So wie die Masse zu einem bestimmten Punkte der Concentration gelangt, tritt eine heftige Reaction ein, indem Salpeteräther und salpetrigsaure Dämpfe entweichen, begleitet von einem Geruch nach Aldehyd und Ameisensäure. Der gelblich-orangefarbene, schwammige Rückstand zerfällt bei Behandlung mit Wasser in unauflösliches

*) Compt. rend. T. XVI.

salpetersaures Uranoxyd und in unlösliches, schön zeisiggelbes Uranoxydhydrat, $U_2 O_3$ + aq.

Das spec. Gewicht dieses Uranoxydhydrats ist = 5,926 bei 15°. Der Wassergehalt läfst sich nicht durch Erhitzen des Hydrats an der Luft bestimmen, indem schon Sauerstoff entweicht, bevor alles Wasser entfernt ist.

Ueber Bleioxyd.

Sättigt man, nach Calvert*), kochende Natronlauge von 40—45° mit Bleioxydhydrat, und läfst die Flüssigkeit erkalten, so krystallisirt rosenrothes Bleioxyd in ziemlich regelmäfsigen Würfeln heraus. Auf ungefähr 400° erhitzt, nimmt dieses Oxyd an Volum zu, wird schwarz, verknistert und giebt etwa 0,1 pC. Wasser ab. Steigert man die Temperatur zum Rothglühen, so wird es schwefelgelb, ohne seine krystallinische Form zu ändern. Es ist sehr wenig löslich in Säuren; concentrirte oder verdünnte Salpetersäure löst es nur schwierig auf. Das Pulver ist orangegelb, ähnlich der Glätte. Es gab bei der Analyse 92,83 Blei und 7,17 Sauerstoff.

Wirft man Bleioxydhydrat in schmelzendes Natronhydrat, so wird ersteres augenblicklich roth, indem ein anderes, mit dem vorigen isomeres Bleioxyd entsteht; es ist amorph und besitzt die Farbe der Mennige; das Pulver ist röthlichgelb, ähnlich dem des vorhergehenden Oxyds, es ist aber sehr leicht löslich in Säuren. Zwischen 300 und 400° wird es rothbraun, ohne beim Erkalten seine Farbe zu ändern; über 400° erhitzt wird es schwefelgelb während des Erkaltens. Diesem Oxyd ist das hygroskopische Wasser nur mit der gröfsten Schwierigkeit zu ent-

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. VIII. S. 253.

ziehen. Seine Analyse gab die nämlichen Zahlen, wie das vorhergehende. — Kalilauge von 45° im Ueberschufs wirkt auf das Bleioxydhydrat ähnlich dem schmelzenden Natronhydrat, während Natronlauge von 45° sich anders verhält. Durch Auflösen von Bleioxydhydrat in Kalilauge von 45° bis zur Sättigung erhielt C. ein drittes Oxyd, welches wahrscheinlich das von Mitscherlich*) untersuchte ist.

Einwirkung des Jods auf Brechweinstein.

W. Stein**) hat die von Preufs (diese Annal. Bd. XXIX. S. 214) gemachte Beobachtung, dafs nämlich Jod in einer wäfsrigen Brechweinsteinlösung eine goldgelbe Verbindung abscheidet, einer näheren Untersuchung unterworfen.

Nach Stein erhält man diese gelbe Verbindung, neben der bisweilen auch eine braunrothe, spec. schwerere auftritt, auf verschiedene Weise: 1) nach der Angabe von Preufs; 2) wenn in eine concentrirte Lösung von Brechweinstein, der man etwas freie Weinsäure zugefügt hat, eine alkoholische Lösung bis zum Ueberschufs gegeben wird. 3) Wenn man 1 Th. Jod mit 2 Th. Brechweinstein und wenig kaltem Wasser zu einem Brei anrührt. Dabei findet keine Temperatur-Erhöhung Statt, die Masse färbt sich gelb, das Wasser braun und beim Erwärmen löst sich alles Jod vollständig auf. 4) Wenn man Chlorantimon mit Jodnatrium oder Jodkalium zur Trockne verdampft, und diefs einigemal wiederholt.

Farbe und äufseres Ansehen der Verbindung, sie sey krystallisirt oder nicht, sind denen des Jodblei's täuschend ähnlich.

*) Diese Annal. Bd. XXXVI. S. 176.

**) Journ. für prakt. Chemie Bd. XXX. S. 48.

Durch Wasser wird sie partiell zersetzt, indem sich eine rothbraune Verbindung im Wasser auflöst, welche sich auch in der Brechweinsteinlösung befindet, aus der die gelbe Substanz niedergeschlagen worden ist. Von Salzsäure wird sie vollständig gelöst; die Lösung enthält freies Jod und liefert beim Abdampfen dieselbe rothbraune Verbindung, und Chlorantimon. Durch Sättigung der freien Säure mittelst Alkali erhält man die ursprüngliche Verbindung nicht wieder; es entsteht nur eine Fällung von Antimonoxyd. Sie ist auch in Weinsäure und Weinstein löslich, jedoch schwieriger als in Salzsäure. Von Salpetersäure wird sie unter Ausscheidung von Antimonoxyd zersetzt; verdünnte Schwefelsäure ist ohne sichtbare Einwirkung.

In Kalilauge und Schwefelammonium ist sie vollkommen löslich; durch kohlensaures Natron wird sie unter Ausscheidung von Antimonoxyd zersetzt.

Beim Erhitzen der Verbindung entweicht zuerst etwas freies Jod, dann legt sich im vordern Theil der Röhre ein leichtflüchtiges Sublimat in braunrothen, beim Erkalten krystallinischen Tropfen an. Hinter demselben legt sich ein gelblicher Anflug von dem Anschein nach unzersetzter Verbindung an und auf dem Boden der Röhre bleibt Antimonoxyd zurück. Die eben erwähnte sublimirte Verbindung gab bei der Analyse 24,8 pC. Antimon, was der Formel $Sb_2 J_6$ entspricht. Sie wird durch Wasser unter Ausscheidung der gelben Verbindung zersetzt.

Diese letztere ist nun, nach der Analyse von Stein, eine Verbindung von 43,8 Jodantimon mit 57,2 Antimonoxyd, was nahezu der Formel $Sb_2 J_6 + 5\ Sb_2 O_3$ entspricht.

Der oben erwähnte, häufig mit der gelben basischen Verbindung sich bildende, braunrothe Körper enthält, der Analyse zufolge, 21,38 pC. Antimon. Er ist kermesfarbig, krystallinisch und wird durch Wasser nicht zersetzt. Seine wahre Natur ist nicht näher untersucht.

Die Flüssigkeit, aus der die basische Verbindung niederge-

fallen ist, ist braun, reagirt sehr sauer und hinterläfst nach dem Abdampfen einen schwarz gefärbten, oft metallisch glänzenden Rückstand, der sich aber farblos, häufig unter Hinterlassung einer geringen Menge basischen Jodantimons, in Wasser löst. Wird diese Lösung mit Alkohol vermischt, so fällt ein weifses Salz nieder, welches kein Jod mehr, wohl aber Kali und Antimon enthält.

Stein's Versuche zeigen, dafs in der Flüssigkeit, neben Jodkalium, höchstwahrscheinlich der von Knapp (diese Annal. Bd. XXXII. S. 76) beschriebene neutrale Brechweinstein enthalten ist.

Einwirkung des Schwefels auf Kupferoxyd.

Die Darstellung der schwefligen Säure nach der von Marchand angegebenen Methode gelingt nach Versuchen von Jordan*) nur dann, wenn man 2 At. (100 Th.) Kupferoxyd auf 3 At. (60,87 Th.) Schwefel nimmt. Es entsteht alsdann nur Schwefelkupfer und schweflige Säure.

Wendet man wenig Schwefel und einen grofsen Ueberschufs von Kupferoxyd an, so entwickelt sich beim Erhitzen keine Spur schwefliger Säure. Die erhaltene rothbraune Masse liefert beim Auslaugen allen Schwefel als schwefelsaures Kupferoxyd; der Rückstand enthält nur Kupferoxydul und Kupferoxyd.

Verhalten des Quecksilberoxyds zu Chlorcalcium.

Hochstetter hat gezeigt, dafs eine saure oder neutrale concentrirte Lösung von Chlorcalcium, wenn sie anhaltend mit

*) Journ. für prakt. Chemie. Bd. XXVIII. S. 298.

Quecksilberoxyd gekocht wird, sich zersetzt, indem sich Kalkerdehydrat abscheidet. Setzt man alsdann viel Wasser zu, so scheidet sich ein rother Niederschlag ab, der wahrscheinlich dreibasisches Quecksilberchlorid ist; er enthielt 95,4 Quecksilberoxyd, 3,0 Chlor und 1,2 Kalk.

Reines Gold durch Reduction aus dem Chlorid.

Man löst, nach Levol*), das Gold, welches man reinigen will, in Königswasser (bestehend aus 4 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure von 20° B.), filtrirt das Chlorsilber ab und setzt der Flüssigkeit Antimonchlorür zu, dem man so viel Salzsäure zugemischt hat, dafs sich die Goldauflösung nicht damit trübt. 177 Th. Antimonchlorür reduciren genau 100 Th. Gold aus seiner Chlorverbindung; man nimmt indessen am sichersten das Doppelte von dem Gewicht des Goldes. Die Reduction ist nach einigen Stunden vollkommen. Die abfiltrirten Flüssigkeiten dienen nach dem Verdampfen und Digeriren mit etwas metallischem Antimon von Neuem zu der nämlichen Operation.

Mittel, die Aufbewahrung und Anwendung des Höllensteins leichter und sicherer zu machen.

Dumenil**) taucht zur Erreichung des genannten Zwecks die Stängelchen oder Täfelchen von geschmolzenem, salpetersaurem Silber mittelst einer Pincette in schmelzendes Siegellack bester Qualität und giebt ihnen so einen fest anhaftenden, voll-

*) Journ. de pharm. T. V. p. 53.
**) Journ. de pharm. et de chim. T. I. pag. 323.

kommen deckenden, an der Luft unveränderlichen, völlig glatten Ueberzug. — Ein auf diese Weise präparirter Höllenstein kann nun ohne Unannehmlichkeit mit den Fingern gehandhabt werden, er läst sich, ohne zu zerbrechen, in den Röhrchen der Wundärzte befestigen. Durch Abkratzen des Ueberzugs kann man den Höllenstein nach Belieben blofslegen und so, ohne Gefahr benachbarte Theile zu verletzen, zum Aetzen von Pusteln, Geschwüren etc. anwenden. Um Aetzungen im Schlund vorzunehmen, befestigte der Verfasser die Stängelchen mittelst Siegellack auf Holzstielen.

d) Organische Basen und Säuren.

Ueber Darstellung von Chinin und Cinchonin, sowie über ihre Unterscheidung.

Calvert*) hat angegeben, dafs Chinin und Cinchonin in Aetznatron vollkommen, in Chlornatrium und schwefelsaurem Natron fast unlöslich seyen, während das Chinin (nicht aber das Cinchonin) in Chlorcalcium und Kalkwasser auflöslich sey. C. schlägt defshalb vor, diese organischen Basen so darzustellen, dafs man zwar ebenfalls die Rinde mit verdünnter Salzsäure auszieht, den Auszug aber erst mit kohlensaurem Natron beinahe neutralisirt und dann durch Aetznatron in geringem Ueberschufs fällt. Zur Unterscheidung des schwefelsauren Cinchonins von schwefelsaurem Chinin empfiehlt C. folgendes Verhalten: Schwefelsaures Chinin giebt mit Chlorkalk einen im Ueberschufs des Fällungsmittels löslichen, schwefelsaures Chinin dagegen einen auch im gröfsten Ueberschusse unlöslichen Niederschlag; in einem Gemenge beider Salze entsteht ein Niederschlag, von dem bei

*) Journ. de Pharm. 1842. S. 388.

Zusatz von viel Chlorkalklösung eine Quantität ungelöst bleibt, welche der vorhandenen Menge des Cinchoninsalzes proportional ist. Man kann sich, nach Calvert, dieses empfindlichen Mittels auch zu annähernder quantitativer Erkennung der Verfälschung oder Verunreinigung bedienen. Die Lösungen müssen indessen stets hinreichend verdünnt seyn, um eine Fällung von Gyps zu verhindern. Der Cinchoninniederschlag erscheint noch bei 1500facher Verdünnung. — Kalkwasser, Ammoniak und kohlensaures Ammoniak verhalten sich ebenso, sind jedoch weniger empfindlich.

Verhalten des Strychnins gegen Bleisuperoxyd bei Gegenwart einiger Säuren.

Zerreibt man, nach E. Marchand*), etwas Strychnin mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, die 1 pC. Salpetersäure enthält, so verschwindet dasselbe ohne Farbenänderung; setzt man nun eine Spur Bleisuperoxyd zu, so tritt augenblicklich eine prachtvolle blaue Farbe auf, die rasch in Violet, dann in Roth und endlich ins Zeisiggelbe übergeht. Hat man es mit sehr geringen Mengen zu thun, so zerreibt man besser etwas Superoxyd mit der organischen Base und läfst dann nur einen Tropfen der Säure darauf fallen. Man kann so noch $^1/_{1000}$ Gran Strychnin nachweisen.

Baldriansäure in Essigbildern.

Döbereiner**) beobachtete in einer Essigfabrik, in welcher man rohen (fuselhaltigen) Kartoffelbranntwein verarbeitete, einen

*) Journ. de Pharm. T. IV. p. 200 u.

**) Journ. für prakt. Chemie. 1843.

auffallend starken Geruch nach Baldriansäure. Diese letztere Säure entsteht, nach ihm, nur dann, wenn die Temperatur in den Essigbildern höher als 36° C. ist; bei und unter dieser Temperatur entsteht essigsaures Amyloxyd, welches so angenehm obstartig riecht, dafs man es zum Parfümiren der Zimmer gebrauchen und daher als eine Würze des Branntweinessigs betrachten kann. Diese Verbindung entsteht schon, wenn man Fuselöl in mäfsig starker Essigsäure auflöst und die Lösung einige Tage stehen läfst.

Neue chromhaltige organische Säuren.

Malaguti*) hat vorläufig die Resultate einer Arbeit über einige organische Säuren, welche Chrom als Bestandtheil enthalten, publicirt. Das Wesentlichste davon drückt er in folgenden Sätzen aus:

1) Das Chromoxyd, und wahrscheinlich alle Oxyde mit derselben Formel, bilden, wenn sie sich mit organischen Säuren verbinden, keineswegs Salze, sondern wirkliche Säuren.

2) Das Chromoxyd, wenn es sich im Entstehungsmoment mit gewissen Säuren unter dem Einflusse desoxydirender Körper verbindet, kann die Stelle von 4 Aeq. Wasserstoff einnehmen, welche als Wasser ausgeschieden werden.

Als Stütze dieser Sätze führt M. folgende Beispiele an:

Zweifach chromsaures Kali und Oxalsäure geben:

$C_8 O_{12} Cr_2 O_3$, $KO + 8 H_2O$ = chromoxalsaures Kali.

Zweifach chromsaures Kali und Citronsäure:

$C_{12} H_{12} O_{12} Cr_2 O_3$, $KO + 3 H_2O$ = chromcitronsaures Kali.

Zweifach chromsaures Kali und Weinsäure:

$C_8 H_8 O_{10} Cr_2 O_3$, $KO + 7 H_2O$ = chromweinsaures Kali.

Zweifach chromsaures Kali und Schleimsäure:

$C_{12} H_8 O_{14} Cr_2 O_3$, $KO + 7 H_2O$ = chromschleimsaures Kali.

*) Compt. rend. T. XVI.

Alle diese Salze vertauschen, wenn man sie einer doppelten Zersetzung unterwirft, ihre Basis gegen neue Basen; aber das Chromoxyd und die Säure sind nicht trennbar; diese Verbindungen können mit den, den Säuren eigenthümlichen Eigenschaften für sich dargestellt werden.

M. glaubt, da 1 At. Chromoxyd 4 At. Wasserstoff ersetzt, dafsdas Aeq. des Chroms doppelt so grofs, die Formel des Chromoxydsalso $Cr O_6$ und die der Chromsäure $Cr O_6$ sey. Demzufolge müfste auch das Eisenoxyd = $Fe O_3$, das Eisenoxydul = $Fe O_2$ etc. seyn.

Da alle mit dem Chromoxyd isomorphen Oxyde ein ähnliches Verhalten zeigen, so betrachtet M. auch die Brechweinsteine von Arsen, Bor, Eisen, z. B. als arsen-, bor- und eisenweinsaure Salze.

Den Chrombrechweinstein erhielt M. durch Sättigen von Weinstein mit Chromoxyd. Das so erhaltene Salz unterscheidet sich von dem chromweinsauren Kali nur dadurch, dafs es auf glühenden Kohlen einen, dem der weinsauren Salze beim Verbrennen ähnlichen Geruch verbreitet, während das chromweinsaure Kali diesen Geruch nicht zeigt, da es 4 Aeq. Wasserstoff weniger enthält, als der Chrom-Brechweinstein. M. führt noch an, dafs man das blaue Gregory'sche Salz durch Sättigen von zweifach oxalsaurem Kali mit Chromoxyd erhalten könne; durch Neutralisiren des vierfach oxalsauren Kali's mit dem nämlichen Oxyd bekommt man das obenerwähnte chromoxalsaure Kali.

Sättigt man eine Auflösung von zweifach chromsauren Kali mit schwefligsaurem Gas und versetzt dann, so lange noch Aufbrausen entsteht, mit Schwefelsäure, so erhält man beim freiwilligen Verdampfen Chromalaun.

Loevel*), der sich mit dem nämlichen Gegenstand beschäftigte, glaubt nicht, dafs die Oxalsäure, bei ihrer Verbindung

*) Ebendaselbst.

mit Chromoxyd, eine Säure bildet; analog der mit Weinsäure erhaltenen. Sättigt man, nach L., zweifach chromsaures Kali mit Oxalsäure, so erhält man Kohlensäure und ein Doppelsalz mit 10 At. Wasser. Das Brewster'sche Salz enthält nach Mitscherlich nur 6 At. Wasser. Die grüne, unkrystallisirbare Flüssigkeit, die man bei Einwirkung von saurem chromsaurem Kali erhält, betrachtet L. als eine Auflösung dreier Kalisalze, in welcher das Kali mit Weinsäure, Oxalsäure und Ameisensäure, eine jede dieser Säuren aber auch mit Chromoxyd verbunden ist.

Zimmtschwefelsäure und ihre Verbindungen.

Uebergiefst man, nach C. Herzog*) 1 Th. Zimmtsäure mit 8—12 Th. Nordhäuser Schwefelsäure, so erhält man, ohne Auftreten von schwefliger Säure, eine Auflösung, die sich auf Wasserzusatz nicht mehr trübt. Zur Darstellung der darin enthaltenen Säure, der Zimmtschwefelsäure, digerirt man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt, und fällt das Filtrat vorsichtig mit Schwefelsäure, oder zersetzt es mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff.

Beim Verdampfen erhält man die Säure als amorphe hygroskopische Masse, die aus der Lösung in Alkohol in Prismen krystallisirt. Die Krystalle enthalten nach einer approximativen Bestimmung 6 At. Wasser, welche schon unter der Luftpumpe weggehen. Die bei 100° getrocknete Säure schmilzt zuerst, giebt dann Wasser ab, ohne sich zu verflüchtigen und zersetzt sich zuletzt unter Schwärzung. Sie hat folgende Zusammensetzung:

	gefunden		At.	berechnet
Kohlenstoff . . .	47,54 —	47,619 —	18 —	47,80
Wasserstoff . . .	3,83 —	3,702 —	16 —	3,47
Sauerstoff . . .	13,96 —	„ —	4 —	13,90
Schwefelsäure . .	34,67 —	„ —	2 —	34,83.

*) Journ. für prakt. Chemie. Bd. XXIX. S. 51.

Ihre Entstehung versinnlicht H. durch die Gleichung:

$C_{18}H_{12}O_3 + H_2O + 2SO_3 = C_{18}H_{12}O_2 + 2SO_3 + 2H_2O$.

In starker Salpetersäure zersetzt sich die Zimmtschwefelsäure unter Gasentwickelung; in der Flüssigkeit fand H. keine Schwefelsäure.

Die Zimmtschwefelsäure giebt nur mit Bleiessig, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und nach einiger Zeit mit Chlorbarium Niederschläge; alle übrigen untersuchten zimmtschwefelsauren Salze sind leicht löslich. Die Säure ist zweibasisch; ihre Verbindungen mit Alkalien und Erden geben beim Erhitzen schwefelsaures und schwefligsaures Alkali und hinterlassen nach dem Glühen einen Rückstand, der mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt.

Zimmtschwefelsaures Kali. — Es giebt zwei Kalisalze, ein neutrales und ein saures. Ersteres, $C_{18}H_{12}O_2, 2SO_3 + 2KO$ + aq. krystallisirt nicht und entsteht beim Neutralisiren der Säure oder wenn man das Barytsalz mit schwefelsaurem Kali zersetzt. Verdampft man die wässrige Lösung mit Salzsäure, so krystallisirt das saure Salz in feinen Nadeln heraus.

Mit Baryt bildet die Zimmtschwefelsäure ebenfalls ein neutrales Salz, welches 2 At. Wasser enthält, und ein saures, $C_{18}H_{12}O_2\ 2SO_3$, $BaO, H_2O + 2$ aq., welches beim Kochen des neutralen Salzes mit sehr verdünnter Salpetersäure in feinen Nadeln niederfällt.

Das Silbersalz hat die Formel $C_{18}H_{12}O_2, 2SO_3 + 2AgO$.

Oxalsaure Doppelsalze.

G. A. Kayser*) hat die Doppelsalze des oxalsauren Zinkoxyds und der oxalsauren Magnesia mit Kali und Ammoniak analysirt.

*) Poggend. Annal. Bd. LX. S. 140.

Oxalsaures Zinkoxyd-Ammoniak, $ZnO, C_2O_3 + 2(N_2H_6O, C_2O_3) + 3$ aq. ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, wird durch heifses Wasser unter Abscheidung von oxalsaurem Zinkoxyd zersetzt.

Oxalsaures Zinkoxydkali, $ZnO, C_2O_3 + KO, C_2O_3 +$ 5 aq. krystallisirt in durchsichtigen Täfelchen, die verwittern und durch heifses Wasser zersetzt werden.

Oxalsaures Magnesiakali, $MgO, C_2O_3 + KO, C_2O_3 + 6$ aq. krystallisirt warzenförmig, milchweifs, verwittert ebenfalls.

Oxalsaures Magnesia-Ammoniak, $MgO, C_2O_3 + 6(N_2H_6O, C_2O_3) + 4$ aq. bildet warzenförmige, milchweifse Gruppen, die beim Lösen in Wasser zersetzt werden.

Camphorschwefelsäure und ihre Salze.

Ph. Walter*) hat seine Arbeit über die Camphorschwefelsäure wieder aufgenommen und mehrere Salze derselben mit Sorgfalt analysirt. Ihre Bereitung ist schon Bd. XXXVI. S. 59 weitläufig angeführt. W. hat nachgewiesen, dafs sich bei der Darstellung der Säure keine schweflige Säure, überhaupt kein anderes Gas als Kohlenoxydgas entwickelt. Er hat nun die Säure isolirt und der Analyse unterworfen. Sie krystallisirt aus der, nach der Beendigung der Reaction mit Wasser verdünnten schwefelsauren Auflösung im leeren Raum über Schwefelsäure heraus und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren in starkem Alkohol gereinigt. Die Krystalle enthalten 3 At. Wasser, von denen 2 At. im leeren Raume weggehen; es sind farblose, sechsseitige Prismen, von saurem, die Zähne abstumpfenden Geschmack, äufserst löslich in Wasser, ebenso in Alkohol und Aether, unlöslich in Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff. Ihr Schmelzpunkt

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. IX. p. 177.

liegt bei 160—165, allein es findet dabei schon Zersetzung Statt. Salpetersäure löst sie ohne Zersetzung auf. Leitet man Chlor in eine wässrige Auflösung der Säure, so erzeugt sich ein ölartiger, klebriger Körper, der in Wasser unlöslich ist und mit grüner Flamme verbrennt. Die krystallisirte und die getrocknete Säure haben folgende Zusammensetzung:

	$C_9H_{14}O_3, SO_2 + 3\,HO.$			$C_9H_{14}O_3, SO_2 + H_2O.$		
	gefund.	At.	berechn.	gefund.	At.	berechn.
C.	37,82 —	9 —	37,47.	43,01 —	9 —	42,82.
H.	7,02 —	20 —	6,94.	6,42 —	16 —	6,34.
S.	11,21 —	1 —	11,16.	12,78 —	1 —	12,75.
O.	43,95 —	8 —	44,43.	37,79 —	6 —	38,09.

Camphorschwefelsaures Kali. Zur Darstellung des neutralen Salzes löst man die Säure in starkem Alkohol auf und neutralisirt mit alkoholischer Kalilösung, wo das Salz in feinen Nadeln niederfällt. Es wird mit Alkohol gewaschen und in der Leere getrocknet. Versucht man das Salz in wässriger Lösung darzustellen, so trennt es sich in ein saures, blumenkohlartiges und in ein basisches, in Nadeln krystallisirtes Salz. Die Zusammensetzung des neutralen Salzes wird durch die Formel $C_9H_{14}O_3, SO_2 + KO$ ausgedrückt. Es enthält:

	gefund.		At.		berechn.
Kohlenstoff	32,65	—	9	—	32,90
Wasserstoff	4,35	—	14	—	4,26
Schwefel	9,87	—	1	—	9,80
Sauerstoff	24,48	—	5	—	24,39
Kali	28,65	—	1	—	28,65

Es enthält kein Krystallwasser, krystallisirt in farblosen, feinen Nadeln, von stechendem, kühlendem Geschmack, ähnlich dem des Bittersalzes; es ist leichtlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether.

Camphorschwefelsaures Ammoniak erhält man nur schwierig durch Uebersättigen einer concentrirten Lösung der Säure mit Am-

moniak. Es enthält nach der Formel: $C_9 H_{14} O_3$, SO_2, $N_2 H_6$ + $2.H_2O$.

	gefund.		At.		berechn.
Kohlenstoff . . .	35,5	—	9	—	35,4
Wasserstoff . . .	7,7	—	24	—	7,8
Schwefel	10,5	—	1	—	10,5
Stickstoff	9,4	—	2	—	9,3
Sauerstoff . . .	36,9	—	7	—	37,0.

Es krystallisirt, mit 2 At. Wasser, in sternförmigen Gruppirungen, schmeckt scharf, röthet Lackmus und löst sich leicht in Wasser, schwierig in Alkohol.

Camphorschwefelsauren Baryt erhält man durch Saturation einer wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt unter Erwärmung. Beim Verdampfen der Lösung im Wasserbade erhält man das Salz als farblose, gummige Masse, die unangenehm salzig und zugleich süfs schmeckt, schwach Lackmus röthet, leichtlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol ist und beim Verbrennen ein Gemenge von schwefelsaurem Baryt und Schwefelbarium hinterläfst. Seine Zusammensetzung ist:

	gefund.		At.		berechn.
Kohlenstoff	28,35	—	9	—	27,88
Wasserstoff	3,63	—	14	—	3,61
Schwefel	8,29	—	1	—	8,30
Sauerstoff	20,23	—	5	—	20,68
Baryt	39,50	—	1	—	39,53

Camphorschwefelsaures Bleioxyd erhält man ebenso wie das Barytsalz; es existirt nur im amorphen Zustande, schmeckt süfs, löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol und enthält in 100 Th.:

	gefund.		At.		berechn.
Kohlenstoff	23,63	—	9	—	23,61
Wasserstoff	3,08	—	14	—	3,06
Schwefel	7,08	—	1	—	7,03
Sauerstoff	17,37	—	5	—	17,51
Bleioxyd	48,84	—	1	—	48,79.

Camphorschwefelsaures Silberoxyd bildet krystallinische, farblose oder schwachgelb gefärbte Krusten, ist nicht so leicht löslich in Wasser, als die anderen camphorschwefelsauren Salze, schmeckt unangenehm metallisch und röthet Lackmus. Man erhält es durch Sättigen einer wässrigen Lösung der Säure mit Silberoxyd und Verdampfen. Es enthält in 100 Theilen:

	gefund.	At.	berechn.
Kohlenstoff	23,02	9	23,15
Wasserstoff	2,99	14	3,00
Schwefel	6,89	1	6,89
Sauerstoff	20,72	5	20,60
Silber	46,38	1	46,36.

Camphorschwefelsaures Kupferoxyd ist schwierig rein zu erhalten. Sättigt man eine wässrige Lösung der Säure mit reinem oder kohlensaurem Kupferoxyd, so erhält man beim Verdampfen eine warzige Krystallisation, deren Analyse nahe zu der Formel $C_9 H_{14} O_3, SO_2 + CuO + H_4 O_2$ führte. Zersetzt man eine Auflösung von camphorschwefelsaurem Baryt mit schwefelsaurem Kupferoxyd, filtrirt den schwefelsauren Baryt ab und verdampft die klare, grüne Flüssigkeit, so bildet sich, in dem Mafse, als die Verdampfung vorschreitet, eine Abscheidung von blättrigem, schwefelsaurem Baryt. Hat die Bildung dieses letzteren aufgehört, so ist die nun krystallisationsfähige Auflösung frei von Baryt. W. vermuthet, dafs beim Fällen einer Auflösung von camphorschwefelsaurem Baryt mit schwefelsaurem Kupferoxyd ein Doppelsalz entstehe, das sich beim Erhitzen unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt zersetze.

Camphorbromür.

Diese Verbindung ist von A. Laurent*) beschrieben worden, ihre Bildung hängt jedoch von Umständen ab, die noch nicht ausgemittelt sind.

*) Revue scient. et industrielle. Nov. 1842. S. 263.

Giesst man Brom auf Camphor, so löst sich dieser schnell auf und es setzen sich zuweilen schöne rothe Krystalle ab, die gerade Prismen mit rhombischer oder rectangulärer Basis sind; löst man Camphor in der Wärme in Brom auf, so setzen sich bei der Abkühlung nur Camphorkrystalle ab.

Die durch rasches Pressen zwischen Fliefspapier vom Bromüberschufs befreiten Krystalle sind schön granatroth; an der Luft zersetzen sie sich schnell, indem sie anfangs zerfliefsen, dann Brom entwickeln und Camphor zurücklassen. In Wasser zersetzen sie sich nach und nach unter Ausscheidung von Camphor. Mit einer Auflösung von Aetzkali behandelt, entfärben sie sich nicht unmittelbar, ähnlich einer Lösung von Camphor in Brom, sondern sie werden zuerst flüssig und scheiden alsdann nach und nach Camphor ab.

Zur Ausmittelung der Zusammensetzung brachte Laurent 1 Grm. Camphor und einen Ueberschufs von Brom in einen zuvor gewogenen gläsernen Trockenapparat. In den bis zum Siedpunkte des Broms erhitzten Apparat wurde nun trockne Luft geleitet, bis die Entwickelung der rothen Dämpfe aufhörte; das Gewicht der Verbindung betrug nun 1,95 Grm.

Diefs entspräche nahezu folgender Zusammensetzung:

		gefunden	berechnet
1 At. Camphor ($C_{20}H_{32}O_2$) .	1900	— 49,4 —	51,2
4 » Brom	1950	— 50,6 —	48,8.
	3850	— 100,0 —	100,0.

Erhitzt man die Krystalle des Camphorbromürs, so entwickelt sich Brom, nebst sehr wenig Bromwasserstoffsäure und es bleibt fast unveränderter Camphor zurück.

e) Indifferente Stoffe.

Uebersicht der in letzter Zeit unternommenen Forschungen über den Indigo und seine Metamorphosen*)

Darstellung und Zusammensetzung des blauen Indigo's.

Die organische Chemie bietet im Augenblicke nur eine geringe Anzahl von Körpern dar, welche Gegenstand so mannichfaltiger Untersuchungen gewesen sind, als der Indigo und seine Zersetzungsproducte. Da ein Theil dieser Arbeiten gar nicht, ein anderer nur auszugsweise in den Annalen enthalten ist, so schien es nicht unzweckmäfsig, in diesem Jahresbericht eine ausführliche Zusammenstellung derselben zu geben.

Das Indigoblau ist von verschiedenen Chemikern mit abweichenden Resultaten analysirt worden. Diese Abweichungen müssen offenbar der Natur des Stoffes und der Schwierigkeit, ihn vollkommen rein zu erhalten, zugeschrieben werden. Es giebt wenige Körper, welche schwieriger verbrennen, als der Indigo. Die gewöhnliche Methode, den Indigo zu reduciren und von Neuem zu oxydiren, nebst allen Cautelen, welche Berzelius vorgeschlagen hat, gewährt keine Garantie für die Reinheit des erzielten Präparates und bei der Darstellung durch Sublimation bilden sich, abgesehen von den Schwierigkeiten dieser Operation, eine Menge von Nebenproducten, welche nicht leicht aus dem Sublimate zu entfernen sind. In der neuesten Zeit hat Fritzsche**) eine Methode mitgetheilt, auf nassem Wege kry-

*) J. Dumas, quatrième memoire sur les types chimiques. Annal. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. II. p. 204. Erdmann, Untersuchungen über den Indigo. Erdmann's Journ. für praktische Chemie. Bd. XIX. p. 321. Bd. XXII. p. 257 und Bd. XXIV. p. 1. Aug. Laurent, Recherches sur l'Indigo. Annal. de Chim. et Phys. 3me sér. T. III. p. 371 u. 462. Rev. Quesneville. T. X. p. 289.

**) Diese Annal. Bd. XLIV. S. 290.

stallinisches Indigoblau darzustellen. Diese Angabe kam indessen zu spät, um auf die Analyse des Indigo's noch einen Einfluſs zu üben, da seine Zusammensetzung durch die vereinten Bemühungen verschiedener Chemiker und durch ein genaues Studium seiner Zersetzungsproducte bereits festgestellt war.

Dumas war durch seine Versuche nach einander zu drei verschiedenen Formeln für die Zusammensetzung des Indigo's geführt worden, nämlich: 1) $C_{45}H_{30}N_6O_6$, 2) $C_{22}H_{16}N_3O_3$ und 3) $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Bei letzterer Formel, zu welcher auch Walter Crum durch seine Analysen gekommen war, blieb er stehen. Als Erdmann seine Untersuchung über die Einwirkung des Chlors auf den Indigo begann, glaubte er vor Allem die Zusammetzung desselben einer Revision unterwerfen zu müssen. Durch Verbrennung im Sauerstoffstrom von Indigo, welcher mit der gröfsten Sorgfalt reducirt, wieder oxydirt und zur Entfernung der Materie, welche Berzelius mit *Indigoroth* bezeichnet hat, wiederholt mit Alkohol ausgekocht worden war, erhielt Erdmann 2—3 pC. Kohle mehr, als der Dumas'schen Formel entspricht. Seine Versuche, welche durch verschiedene, übereinstimmende Analysen von Marchand unterstützt wurden, führten ihn zu der Formel $C_{32}H_{20}N_4O_3$.

Berzelius*) hatte schon früher eine Reihe von Versuchen gemacht, Zusammensetzung und Atomgewicht des Indigo's aus den Indigoschwefelsäuren abzuleiten. Er analysirte Silberoxyd- und Barytsalze der beiden blauen Säuren, welche durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Indigo gebildet werden, zu wiederholten Malen, aber stets mit abweichenden Resultaten. Indem er von der Ansicht ausging, dafs in diesen Säuren 1 Atom Indigo, 1 Atom wasserfreie Schwefelsäure und 1 Atom Schwefelsäurehydrat vorhanden seyen, brauchte er nur von dem gefundenen Atomgewicht der wasserfreien Säure das Gewicht von

*) Berzel. Jahresbericht 1841.

2 Atomen Schwefelsäure abzuziehen, um das Aequivalent des Indigo's zu erhalten. So wenig nun auch die einzelnen Bestimmungen unter einander stimmen, so nähern sie sich dennoch sämmtlich ziemlich der von Dumas angenommenen Formel, in keiner Weise aber der von Erdmann aufgestellten.

Die Untersuchungen von Erdmann bestimmten Dumas, die Analyse des Indigo's wieder aufzunehmen. Er verbrannte sowohl den sublimirten, als auch den auf nassem Wege dargestellten und erhielt dieselben Zahlen, zu welchen ihn seine früheren Versuche geführt hatten.

Dumas gab bei dieser Gelegenheit einige Vorsichtsmafsregeln an, die bei der Darstellung des Indigo's nicht übersehen werden dürfen. Um denselben im sublimirten Zustande zu erhalten, setzte er dünne Schichten zerstofsenen Indigo's in einer Scherbe der Einwirkung einer gelinden Wärme aus; rasch bildet sich an der Oberfläche desselben ein Netzwerk von Krystallen, welches man mit einer Pincette wegnimmt. Diefs gelingt indessen nicht, ohne dafs man gleichzeitig einige Theilchen der verkohlten Unterlage mit bekommt, wovon man sich leicht durch die Lupe überzeugt. Um solchen Indigo der Analyse unterwerfen zu können, mufs er vorher noch sorgfältig ausgelesen werden.

Auch die Darstellung des gefällten Indigo's ist keineswegs leicht. Bei der Behandlung des Indigo's mit Eisenvitriol und Kalk erzeugt sich immer aufser weifsem Indigo eine gewisse Menge Schwefelcalcium durch die Einwirkung der organischen Materie auf den Gyps. Bei der Fällung des Indigo's mit Chlorwasserstoffsäure schlägt sich daher gleichzeitig Schwefel nieder, dessen Menge in den meisten Fällen keineswegs zu vernachlässigen ist.

Nachdem man den Indigo gefällt, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet hat, mufs er mit siedendem Alkohol ausgezogen werden, um das Indigoroth zu entfernen. Durch mehr-

maliges Behandeln mit siedendem Schwefelkohlenstoff wird alsdann aller Schwefel ausgezogen. Man hat den Indigo nunmehr nur nochmals mit Alkohol zu waschen und längere Zeit bei 120° an der freien Luft zu trocknen.

Auf diese Weise dargestellt und gereinigt ist der Indigo ein völlig flüchtiger Körper. Dumas hoffte sogar seine Dampfdichte bestimmen zu können, ein Versuch, welcher ihm jedoch bis jetzt nicht gelingen wollte. Um die vollkommene Flüchtigkeit des Indigo's darzuthun, braucht man nur eine Silberplatte zu der Temperatur zu erhitzen, bei welcher er sublimirt. Wenn diese erreicht ist, so läfst man Indigopulver darauf fallen; alsbald bewegen sich die Körnchen und verdampfen allmälich ohne Rückstand. Während der ganzen Dauer der Sublimation, welche reichliche Purpurwolken entwickelt, hält sich jedes Indigokörnchen in einer gewissen Entfernung über der Platte. In dem Mafse, als die Sublimation vorschreitet, mufs man diese Körnchen zerdrücken, um sie ebenfalls mit der Platte in Berührung zu bringen.

Obgleich sich nun der Indigo, auf diese Weise an der Luft erhitzt, vollständig verflüchtigen läfst, gelang es Dumas niemals, denselben in verschlossenen Gefäfsen zu sublimiren, ohne eine grofse Menge zu verkohlen, der Versuch mochte nun in atmosphärischer Luft, in einem raschen Kohlensäurestrom, oder im luftleeren Raume gemacht werden. Wahrscheinlich würden sich noch manche andere organische Materien sublimiren lassen, wenn man versuchte, sie an offner Luft auf Metallplatten zu erhitzen.

Laurent wiederholte bei seiner Untersuchung über den Indigo ebenfalls mit grofser Sorgfalt die Analyse desselben. Seine Versuche bestätigen die Formel, welche Dumas angenommen hatte. Laurent bediente sich bei seinen Analysen ebenfalls des sublimirten Indigo's. Reducirter und wieder gefällter Indigo wurde zu dem Ende im leeren Raume der Destillation unter-

worfen. Die Dimensionen des Destillirgefäfses sind hierbei nach Laurent keineswegs gleichgültig; am besten gelingt die Operation in einer Retorte von der Gröfse eines Ei's. In dem oberen Theile derselben setzen sich prachtvolle Krystalle ab, welche nur noch mit Aether abgewaschen zu werden brauchen, um einige unbedeutende Verunreinigungen von harzigen und öligen Stoffen (Krystallin), welche sich gleichzeitig bei der Destillation bilden, zu entfernen. Die Form des sublimirten Indigo's ist nach Laurent ein sechsseitiges Prisma, dessen Basen durch zwei Flächen ersetzt sind, welche sich unter einem stumpfen Winkel schneiden. Es läst sich ableiten von einem Prisma mit rhombischer Basis, dessen Winkel 32° und 148° sind.

Neuerdings hat auch Erdmann den Indigo noch einmal analysirt und zwar mit Resultaten, welche auf eine befriedigendere Weise mit den Versuchen von Dumas und von Laurent übereinstimmen. Auch er nimmt gegenwärtig die Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$ für den blauen Indigo an, eine Formel, welche durch das Studium der Metamorphosen des Indigo's über allen Zweifel erhoben worden ist.

Zusammensetzung des weifsen Indigo's.

Die Kenntnifs der Zusammensetzung desselben verdanken wir ebenfalls Dumas. Seine Analyse war, der grofsen Veränderlichkeit dieser Verbindung halber, mit besonderen Schwierigkeiten verbunden.

Diese Schwierigkeiten beseitigte Dumas auf folgende Weise. Er brachte ½ Kilogramm Indigo in einem kleinen Fäfschen von etwa 100 Liter Gehalt mit der nöthigen Menge Eisenvitriols und Kalkes zusammen und füllte es alsdann mit lauem Wasser voll. Der obere Boden des Fäfschens war mit einem weiten Loche zur Einbringung der Materialien verschen, es wurde durch einen hölzernen, mit geleimtem Papier überzogenen Stöpsel geschlossen.

Nach Verlauf mehrerer Tage wurde der Stöpsel heraus-

genommen, so dafs man mittelst eines mit frisch ausgekochtem Wasser gefüllten Hebers die Flüssigkeit abziehen konnte. Sie wurde in grofsen Flaschen aufgefangen, welche vorher mit Kohlensäure gefüllt worden waren. Wenn die Flaschen beinahe mit Flüssigkeit erfüllt waren, wurden sie mit verdünnter, siedender Chlorwasserstoffsäure bis zum Rande vollgegossen, verkorkt und unter Wasser versenkt.

In dem Augenblicke, wo man Salzsäure zugiefst, schlägt sich der reducirte Indigo in grofsen, schmutzigweifsen Flocken nieder. Läfst man die Flasche an der Luft stehen, so dringt dieselbe allmälig ein und der weifse Indigo nimmt eine schmutziggrauliche, im oberen Theile des Niederschlags selbst eine blaue Farbe an. Durch Eintauchen in Wasser wird diese Umsetzung aufserordentlich verzögert, obwohl nicht ganz vermieden. Man braucht die Flaschen nur einige Tage unter Wasser stehen zu lassen, um rings um den Kork und im obern Theile des Gefäfses blaue Adern zum Vorschein kommen zu sehen.

Sobald der weifse Indigo sich abgesetzt hat, nimmt man die Flaschen aus dem Wasser, zieht die klare Flüssigkeit mittelst eines weiten Hebers ab, und wirft den Niederschlag rasch auf einen Trichter, den man alsbald unter eine Glocke bringt, durch welche ein Strom von Wasserstoff oder Kohlensäure streicht. Diese Vorsicht ist nicht unumgänglich nothwendig, denn der weifse Indigo giebt das ihn befeuchtende Wasser so leicht ab, er wäscht sich so schnell aus, dafs man an der Luft operiren kann, wenn er durch mehrtägige Ruhe Cohärenz gewonnen hat.

Das Waschen mufs mit lange ausgekochtem Wasser geschehen, das man in verschlossenen, unter Wasser getauchten Flaschen hat erkalten lassen.

Der gewaschene Indigo wird noch feucht vom Filter genommen, auf einer Glasplatte ausgebreitet und unter den Recipienten einer guten Luftpumpe gebracht. Wenn er trocken ist, mufs man sich wohl hüten, durch den Hahn Luft eintreten zu

lassen; in einem solchen Falle wird er mitunter plötzlich blau. Man mufs den Recipienten mit einer Atomsphäre von Kohlensäure in Verbindung setzen.

Setzt man den auf diese Weise dargestellten weifsen Indigo der Luft aus, so wird seine Oberfläche schnell blau; es dauert nichtsdestoweniger einige Tage, bis die blaue Farbe die ganze Masse durchdrungen hat. Erhitzt man ihn an der Luft, so wird er schnell blau und entwickelt purpurne Dämpfe; diese Purpurdämpfe erscheinen auch im luftleeren Raume.

Die Analyse führte Dumas zu der Formel $C_{16} H_{12} N_2 O_2$, wonach sich der weifse Indigo von dem blauen nur durch einen Mehrgehalt von 1 Aeq. Wasserstoff unterscheidet.

Theoretische Ansichten über die Constitution des blauen und weifsen Indigo's.

Nach der Annahme von Dumas ist der weifse Indigo die Wasserstoffverbindung des blauen, und es findet zwischen beiden Körpern dasselbe Verhältnifs Statt, wie zwischen Benzoyl und Cinnamyl auf der einen und Bittermandelöl und Cinnamylwasserstoff auf der andern Seite.

Benzoyl	$C_{14} H_{10} O_2$	Bittermandelöl	$C_{14} H_{10} O_2 + H_2$
Cinnamyl	$C_{18} H_{14} O_2$	Cinnamylwasserstoff	$C_{18} H_{14} O_2 + H_2$
Blauer Indigo	$C_{16} H_{10} N_2 O_2$	Weifser Indigo	$C_{16} H_{10} N_2 O_2 + H_2$.

Die Analogie zwischen den beiden Indigo's und Benzoyl und Bittermandelöl in formeller Hinsicht ist in die Augen fallend. In ihrem Verhalten aber unterscheiden sie sich wesentlich. Während wir den weifsen Indigo beim Uebergange in den blauen seinen Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft ohne Ersatz verlieren sehen, kann derselbe nicht durch Oxydationsmittel aus dem Bittermandelöle hinweggenommen werden, ohne dafs Sauerstoff, Chlor etc. substituirt und Benzoësäure, Benzoylchlorid etc. gebildet wird.

Eine viel auffallendere Analogie, nicht nur der Form, sondern

auch dem Verhalten nach, findet nach Liebig, zwischen den beiden Indigo's und Benzil und Benzoïn Statt, welche dem Benzoyl und Bittermandelöl isomer sind. Durch Oxydationsmittel, durch Chlor, durch Salpetersäure kann dem Benzoïn bekanntlich ebenfalls 1 Aeq. Wasserstoff entzogen werden, es verwandelt sich in Benzil, ohne dafs jedoch Sauerstoff oder Chlor für den eliminirten Wasserstoff eintritt.

So beachtenswerth nun auch diese Ansicht ist, so sieht Liebig dennoch in dem Verhalten des blauen Indigo's gegen Traubenzucker einen gewichtigen Grund gegen dieselbe. Bei Gegenwart von Alkalien wird der blaue Indigo durch Traubenzucker in weifsen übergeführt, indem sich ein Theil des Zuckers in Ameisensäure verwandelt. Ist der weifse Indigo die Wasserstoffverbindung des blauen, so kann seine Bildung nur durch Wasserstoffaufnahme erfolgen. Es mufs also Wasser zersetzt werden, dessen Sauerstoff einen Theil des Wasserstoffs im Zucker in der Form von Wasser eliminirt. Der Sauerstoff würde also auf der einen Seite den Wasserstoff verlassen, um sich auf der andern Seite wieder mit demselben Elemente zu verbinden, was in hohem Grade unwahrscheinlich ist.

Berzelius und Liebig sind mehr geneigt, den weifsen Indigo als das Hydrat einer niedrigeren Oxydationsstufe eines Indigoradicals $C_{16}H_{10}N_2$ zu betrachten. Man hätte hiernach:

Blauer Indigo $C_{16}H_{10}N_2, O_2$

Weifser „ $C_{16}H_{12}N_2, O + H_2O$.

Die Verwandlung des letzteren in blauen Indigo wäre dem Verhalten des Manganoxydulhydrates zu vergleichen, welches sein Wasser abgiebt und in eine höhere Oxydationsstufe übergeht. Die Reduction des blauen Indigo's durch Traubenzucker bestände in diesem Falle einfach in einer Sauerstoffabgabe desselben an den Wasserstoff des Zuckers und einer gleichzeitigen Wasseraufnahme. Die Fähigkeit des weifsen Indigo's, sich mit den Alkalien und den Metalloxyden zu verbinden, spricht ebenfalls für

die letztgenannte Ansicht. Bei seiner Abscheidung aus diesen Verbindungen würde alsdann das Metalloxyd einfach durch Wasser vertreten.

Noch verdient bemerkt zu werden, dafs der blaue Indigo die Elemente enthält von Cyan und Benzoyl oder Benzil.

$$\underbrace{C_2\ N_2}_{\text{Cyan.}} + \underbrace{C_{14}\ H_{10}\ O_2}_{\text{Benzoyl o. Benzil.}} = \underbrace{C_{16}\ H_{10}\ N_2\ O_2}_{\text{Indigoblau.}}.$$

Dumas erinnert bei dieser Gelegenheit an die ephemere, violettblaue Färbung, welche das Benzil bei seinem Uebergange in Benzilsäure durch Behandlung mit einer alkoholischen Kalilösung annimmt.

Oxydationsproducte des Indigos und deren Metamorphosen.

Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Indigo entstehen bekanntlich je nach dem Concentrationsgrade derselben, zwei verschiedene organische Säuren: Buff's Indigosäure und Liebig's Kohlenstickstoffsäure. Bis zu dem Zeitpunkte, wo Erdmann seine Untersuchungen über den Indigo begann, waren keine andere Oxydationsproducte desselben bekannt. Erdmann entdeckte bei der Behandlung desselben mit Chlor und Brom neben anderen Körpern zwei neue Oxydationsproducte, welche jedoch Chlor und Brom enthalten. Er nannte dieselben *Chlorisatin* und *Bromisatin*. Laurent bestätigte bei einer Wiederholung von Erdmann's Versuchen die Entdeckungen desselben und berichtigte hierbei die Formeln seiner Verbindungen. Es gelang ihm ferner, durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Indigo, den Körper darzustellen, welcher durch Wasserstoffverlust und Eintritt von Chlor und Brom sich in Chlorisatin und Bromisatin verwandelt. Fast gleichzeitig wurde dieser Körper, welchen Laurent *Isatin* nennt, von Erdmann durch Behandlung des Indigo mit Chromsäure erhalten.

Isatin.

Diese Verbindung wird nach Laurent auf folgende Weise dargestellt: 1 Kilogramm gepulverten feinen Indigo's wird in einer grofsen Porcellanschale mit einer hinlänglichen Menge Wassers angerührt, um einen sehr dünnflüssigen Brei zu bilden. Man giebt schwaches Feuer und setzt nach und nach kleine Mengen gewöhnlicher Salpetersäure zu dem Brei, indem man jedesmal die Reaction abwartet. Es erfolgt ein lebhaftes Aufschäumen, welches jedoch kaum von Entwickelung salpetriger Säure begleitet ist. Man fährt fort Salpetersäure zuzusetzen und die ganze Masse im Sieden zu erhalten, bis die blaue Farbe des Indigos zerstört ist. Hierzu sind beiläufig 600 — 700 Grm. Salpetersäure erforderlich. Die Flüssigkeit ist gelb gefärbt; sie enthält theils aufgelöst, theils suspendirt, Isatin, gemengt mit grofsen Mengen einer braunen, in Alkalien löslichen Materie. Man verdünnt mit mehreren Litern Wasser und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden. Das Isatin, welches in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich ist, löst sich in heifsem in grofser Menge; man filtrirt daher die siedende Flüssigkeit und läfst erkalten. Nach Verlauf von 12 Stunden hat sich das Isatin in Gestalt kleiner, röthlicher, warzenförmiger Krystalle abgesetzt. Der Rückstand enthält noch eine ziemlich beträchtliche Menge Isatin. Man behandelt ihn daher nochmals mit der Mutterlauge und wiederholt diese Operation noch zwei- bis dreimal. Die abgedampfte Mutterlauge liefert ebenfalls noch eine kleine Menge Isatin. Um es zu reinigen, wirft man es auf einen Trichter, dessen Röhre mit Glas verstopft ist, und wäscht mit Wasser, dem man ein wenig Ammoniak zugesetzt hat, wodurch die beigemengte, braune harzartige Materie entfernt wird. Concentrirtes Ammoniak mufs vermieden werden; es zersetzt das Isatin. Man wäscht zuletzt mit reinem Wasser.

Erdmann erhielt, wie bemerkt, das Isatin durch Behandlung des Indigo's mit einer Auflösung von Chromsäure in Wasser.

Bei dieser Darstellungsweise kommt es besonders darauf an, dafs die Chromsäurelösung den richtigen Grad von Verdünnung habe. Concentrirte Chromsäurelösungen zerstören das Indigoblau besonders bei Anwendung der Wärme augenblicklich unter Entwickelung von Kohlensäure und Abscheidung von Chromoxyd.

Das rohe Isatin wird in siedendem Alkohol gelöst und mehrmals umkrystallisirt. Laurent gewann durch Behandlung mit Salpetersäure aus einem Kilogr. Indigo 180 Grm. reinen Isatins.

Auf diese Weise erhalten, stellt das Isatin schöne glänzende, durchsichtige Prismen von rothbrauner Farbe dar. Sein Pulver ist orangegelb. Wenn man es in Kalilösung, die man mit Wasser und Alkohol verdünnt hat, auflöst und heifs mit Chlorwasserstoffsäure fällt, so erhält man es beim Abkühlen in schönen orangenrothen Nadeln. Ihre Form ist die eines graden Prismas mit hexagonaler Basis, zurückführbar auf ein Prisma mit rhombischer Basis von beiläufig 133°. Mit dieser Angabe Laurent's stimmt die Messung G. Rose's überein.

Das Isatin ist geruchlos, unveränderlich an der Luft; es schmilzt und verbreitet in hohem Grade reizende Dämpfe; beim Abkühlen erstarrt es zu einer nadelförmigen Krystallmasse. Auf einem Platinbleche erhitzt, verflüchtigt es sich grofsen Theiles ohne Zersetzung, destillirt man es aber in einer Röhre, so hinterläfst es einen beträchtlichen Rückstand von Kohle. Beim Verbrennen auf glühenden Kohlen bemerkt man denselben Geruch, welchen der Indigo unter denselben Umständen entwickelt. Es ist ein wenig löslich in kaltem Wasser, viel löslicher in heifsem. Die Auflösung besitzt eine rothbraune Farbe. Siedender Alkohol löst es sehr leicht. Die Lösung ertheilt der Haut einen sehr haftenden, unangenehmen Geruch. Aether löst es weniger leicht.

Wenn man Isatin in Wasser vertheilt und einen Chlorstrom durchleitet, so erhält man ein Product, welches in hohem Grade dem Isatin gleicht; es ist Erdmann's Chlorisatin. Durch Zusammenbringen von trocknem Isatin mit trocknem Brom entsteht ein

sehr lebhaftes Aufbrausen; das Isatin ist vollständig in Erdmann's Bibromisatin übergegangen. Jod scheint ohne Einwirkung zu seyn.

Concentrirte Salpetersäure löst das Isatin in sehr grofser Menge; unter Mitwirkung einer gelinden Wärme färbt sich die Flüssigkeit rothbraun; beim Erkalten krystallisirt das Isatin unverändert wieder heraus. Bringt man aber die Mischung zum Sieden, so erfolgt eine sehr lebhafte Reaction unter Entwickelung von rothen Dämpfen; beim Abdampfen und Wiederaufnehmen in Wasser, bleibt eine braunrothe, zähe, harzartige Masse zurück, welche in Ammoniak löslich ist und nach Art der organischen Materien verbrennt, welche Untersalpetersäure enthalten. Die wässerige Lösung giebt beim weiteren Abdampfen Krystalle von Oxalsäure. Es bildet sich *keine* Kohlenstickstoffsäure.

Rauchende Schwefelstoffsäure löst das Isatin beim Erwärmen; sie zersetzt es mit Schnelligkeit.

Das Isatin löst sich in Kali, es ist jedoch keine Säure; weder seine wässerige, noch seine alkoholische Lösung röthet Lackmuspapier.

Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium verwandeln das Isatin in verschiedene Producte, auf welche ich später zurückkomme.

Laurent hat für das Isatin die Formel $C_{16}\ H_{10}\ N_2\ O_4$ gefunden, welche von Erdmann bestätigt worden ist. Hiernach ist das Isatin = Indigo + 2 Aeq. Sauerstoff.

Zersetzungsproducte des Isatins.
Einwirkung des Kalis. Isatinsäure.

Vermischt man nach Laurent Isatin mit concentrirter Kalilösung, so löst es sich in der Kälte mit intensiver violettrother Farbe. Durch Zusatz von Wasser und Aufsieden geht die Farbe in Gelb über; beim Abdampfen erhält man hellgelbe Krystalle. Löst man diese Krystalle in Wasser oder Alkohol und versetzt

die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, so entsteht im ersten Augenblicke kein Niederschlag; nach einiger Zeit aber setzen sich Krystalle von Isatin ab. Dieselbe Veränderung erfährt, nach Erdmann, das Isatin durch Behandlung mit Barytwasser. In beiden Fällen erhält man Salze einer neuen Säure, der *Isatinsäure.*

Isatinsaurer Baryt (bei 150° C) $C_{16} H_{12} N_2 O_5 + BaO$.
Laurent.

Wird erhalten durch Sieden des Isatins mit Barytwasser. Die Reaction ist nicht so lebhaft, wie mit Kali. Beim Abdampfen erhält man schwerlösliche Blättchen, welche in heifsem Wasser nicht löslicher zu seyn scheinen, als in kaltem.

Isatinsaures Silberoxyd $C_{16} H_{12} N_2 O_5$, $BaO + H_2 O$. Laurent.

Dieses Salz ist löslich und krystallisirt in schönen, gelben Prismen. Man erhält es beim Vermischen concentrirter Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und isatinsaurem Kali. Auch Erdmann hat das isatinsaure Silberoxyd analysirt; sein Salz war indessen wasserfrei.

Die übrigen isatinsauren Salze sind nur wenig bekannt.

Aus der Analyse der isatinsauren Salze ergiebt sich, dafs das Isatin bei der Behandlung mit Basen 1 Aequivalent Wasser aufnimmt, um sich in Isatinsäure zu verwandeln. Im isolirten Zustande ist die Isatinsäure sehr schwer zu erhalten. Bei der Zersetzung eines isatinsauren Salzes durch eine stärkere Säure zerfällt die freiwerdende Isatinsäure von selbst allmälig wieder in Isatin und Wasser. Beim Erwärmen erfolgt diese Spaltung augenblicklich. Erdmann gelang es jedoch, die Säure zu isoliren, indem er das Bleisalz derselben mit Schwefelwasserstoff zerlegte. Die vom Schwefelblei abfiltrirte, farblose Lösung der Säure, gab bei freiwilliger Verdunstung im Vacuum ein weifses, flockiges, kaum krystallinisches Pulver, das sich in kaltem Wasser

vollständig auflöste. Die Lösung wurde beim Erhitzen augenblicklich rothgelb und setzte Krystalle von reinem Isatin ab.

Isatinsalze. (*Sels isatinés.*)

Wie bereits bemerkt wurde, besitzt eine kalte concentrirte Lösung von Isatin in starker Kalilauge eine dunkelpurpurrothe Farbe. Erst durch Zusatz von Wasser und Erhitzen zum Sieden wird die Lösung gelb und enthält nunmehr isatinsaures Kali. Die erste Farbe, welche man bei der Behandlung des Isatins mit Kali beobachtet, gehört demnach einer anderen Verbindung an, welche kein isatinsaures Kali ist. Diese Verbindung enthält Isatin und Kali, sie hat indessen wenig Beständigkeit und verwandelt sich sehr schnell unter Wasserabsorption in isatinsaures Kali. Wenn man trocknes Kalihydrat rasch mit Isatin zusammenreibt und dann sogleich absoluten Alkohol zusetzt, so erhält man eine carminrothe Auflösung, welche mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelatinösen rothen Niederschlag erzeugt; wartet man aber bis die Auflösung gelb geworden ist, so bringt salpetersaures Silberoxyd keinen Niederschlag mehr hervor, aufser wenn es in hohem Grade concentrirt ist und alsdann ist der Niederschlag gelb und besteht aus isatinsaurem Silberoxyd. Ein ähnlicher rother Niederschlag wird erhalten durch Fällung einer Auflösung von Isatin in Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd.

Das Isatin-Silberoxyd kann auch durch Zersetzung des isatinschwefligsauren Kalis (s. weiter unten) mit salpetersaurem Silberoxyd gewonnen werden. Durch die Analyse zweier auf diese Weise dargestellten Verbindungen fand Laurent für das Isatin-Silberoxyd die Formel: $C_{16}\ H_{10}\ N_2\ O_4$, AgO.

Einwirkung der schwefligen Säure auf Isatin.

Die schweflige Säure übt für sich keine Wirkung auf das Isatin aus, man mag sie trocken, unter dem Einflufs des Wassers oder

des Alkohols zusammenbringen. Ganz anders verhält sich das Isatin bei Anwesenheit starker Basen gegen die schweflige Säure.

Isatinschwefligsaures Kali.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man einen Strom schwefliger Säure durch eine Auflösung von Isatin in Kali leitet. Noch besser wendet man isatinsaures Kali an, welches einmal umkrystallisirt ist; es ist alsdann leichter, die neue Verbindung zu reinigen. Wenn die Lösung mit schwefliger Säure gesättigt ist, dampft man sie ab und läfst sie krystallisiren. Beim Abkühlen schiefst ein Salz in grofsen Lamellen an; durch eine zweite Krystallation erhält man sie rein.

Man kann das Salz auch auf die Weise erhalten, dafs man gepulvertes Isatin mit einer Auflösung von doppelt schwefligsaurem Kali kocht, bis es verschwunden ist. Beim Abdampfen erhält man das Salz krystallisirt. Die Reinigung ist jedoch nicht so leicht, als im ersteren Falle.

Die Krystalle des isatinschwefligsauren Kalis besitzen eine lichtgelbe Farbe, sie sind in hohem Grade löslich in Wasser, ebenso in siedendem Alkohol, nur wenig in kaltem Alkohol. Die Lösung ist neutral.

Bei der Einwirkung der Wärme färbt sich das Salz zuerst orangegelb, dann roth; gleichzeitig bläht es sich auf und entläfst Wasser. Bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt, es schwärzt sich, während eine zähe, rothe Materie entweicht, welche fest wird ohne zu krystallisiren.

Jod zersetzt es bei der Siedhitze; es schlägt sich Isatin nieder und die Flüssigkeit enthält Schwefelsäure. Eben so wird es von Chlor zerlegt; es bildet sich Schwefelsäure, aber es schlägt sich Chlorisatin oder Bichlorisatin nieder, je nachdem die Einwirkung des Chlors länger oder kürzer gedauert hat. Chlorwasserstoffsäure zersetzt es in der Kälte nur langsam, au-

genblicklich beim Sieden, schweflige Säure entweicht und Isatin wird gefällt. Durch Behandlung einer siedenden Lösung von isatinschwefligsaurem Kali mit Schwefelammonium, bildet sich eine eigenthümliche, krystallinische Verbindung.

Das wasserfreie, isatinschwefligsaure Kali hat nach Laurent folgende Zusammensetzung: $C_{16}\ H_{10}\ N_2\ O_4,\ 2\,SO_2 + KO$. Das krystallisirte Salz enthält noch 5 At. Krystallwasser.

Isatinschwefligsaures Kali bringt keinen Niederschlag hervor in essigsaurem Kupferoxyd und in den Auflösungen der Erden. Durch Zusatz von ein wenig Ammoniak wird die Auflösung des isatinschwefligsauren Kalis roth. Durch Aufsieden wird die Farbe wieder hergestellt. Versetzt man die Lösung nunmehr mit einem Erdsalze, so erhält man Niederschläge, welche beim Waschen weifs werden und aus schwefligsauren Salzen bestehen. Das Ammoniak verwandelt also das Salz in schwefligsaures Kali und Ammoniak, während das Isatin in Ammoniak gelöst bleibt. Die Fällung, welche isatinschwefligsaures Kali in essigsaurem Bleioxyd hervorbringt, ist ein Gemenge von Isatin und schwefligsaurem Bleioxyd. Beim Vermischen von isatinschwefligsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein gelber Niederschlag, der ein Gemenge von schwefligsaurem Silberoxyd mit Isatin ist, und die Flüssigkeit wird sauer. Folgende Gleichung erklärt die Reaction.

$$Is,\ 2\ SO_2 + KO + 2\ (N_2\ O_5,\ AgO) = N_2\ O_5,\ KO + 2\ (SO_2,\ AgO) + N_2\ O_5 + Is.$$

Hat man zu dem salpetersauren Silberoxyd Ammoniak gesetzt, oder erhitzt man gelind schwefligsaures Silberoxyd mit Ammoniak und Isatin, so erhält man einen carminrothen Niederschlag von Isatin-Silberoxyd.

Isatinschwefligsaures Ammoniak.

Wird erhalten durch Kochen von Isatin mit doppeltschwefligsaurem Ammoniak und Abdampfen der Lösung. Durch mehr-

maliges Umkrystallisiren erhält man es in Gestalt blafsgelber, rhomboidaler Tafeln, welche in kaltem Wasser wenig, sehr löslich dagegen in siedendem Wasser sind. Durch einen Ueberschufs von Ammoniak wird es nicht zersetzt.

Formel: $C_{16}\ H_{10}\ N_2\ O_4$, $2\ SO_2 + N_2\ H_8\ O$. Laurent.

Phosphorigsaures Natron löst das Isatin beim Sieden auf. Durch Abdampfen der Lösung im leeren Raum, erhält man ein in Nadeln krystallisirendes Salz, welches sehr löslich in Wasser ist. Bei Zusätze von Chlorwasserstoffsäure scheidet sich allmälig Isatin ab. (Laurent.)

Einwirkung des Chlors auf Isatin.

Chlorisatin.

Chlorisatinase, Laurent. Läfst man einen Strom Chlorgas durch eine gelinde erwärmte Mischung von Isatin und Wasser streichen, so wird in dem Isatin 1 Aeq. Wasserstoff durch Chlor ersetzt unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure bildet sich Chlorisatin. (Laurent.)

$$\underbrace{C_{16}\ H_{10}\ N_2\ O_4}_{\text{Isatin}} + Cl_4 = \underbrace{C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_8 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} N_2\ O_4}_{\text{Chlorisatin.}} + Cl_2\ H_2.$$

Erdmann, welcher diesen Körper entdeckte, erhielt ihn neben anderen Producten direct durch Einwirkung von Chlor auf Indigo. Laurent brachte nach Entdeckung des Isatins und Feststellung der Indigoformel eine kleine Aenderung in die Formel, welche Erdmann ursprünglich für das Chlorisatin gegeben hatte. Durch spätere Analysen von Erdmann wurde Laurent's Formel bestätigt.

Trocknes Chlor greift nach Erdmann trocknen Indigo nicht an, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100°. Wird dagegen das Indigoblau mit Wasser zu einem dünnen Brei an-

gerührt und dann ein Strom Chlorgas hineingeleitet, so verschwindet die blaue Farbe des Indigos allmälig, die Masse färbt sich zuerst graugrün und zuletzt gelb. Die dabei entstehende Chlorwasserstoffsäure bleibt fast gänzlich in der Flüssigkeit aufgelöst. Es entwickelt sich während der Reaction weder Kohlensäure, noch irgend ein anderes gasförmiges Product. Die Erscheinungen bei dieser Zersetzung variiren ein wenig, je nach der Temperatur, bei welcher die Zersetzung erfolgt. Im Allgemeinen ist es am besten, die Temperatur möglichst niedrig zu erhalten. Die Zersetzung erfolgt dann schneller und vollständiger. Der gechlorte Indigo scheidet sich, wenn man die Flüssigkeit, nachdem sie kein Chlor mehr absorbirt, ruhig stehen läfst, als ein rostgelber, fast orangefarbener, zarter Brei ab. Die überstehende Flüssigkeit ist gelbroth gefärbt; hat man die Temperatur nicht niedrig gehalten, so fällt der Absatz mehr körnig aus und hat eine tiefere Farbe; hält man aber die Flüssigkeit warm, so backt die Masse zu harzigen Klumpen zusammen, welche auch nach der längsten Einwirkung des Chlors noch viel unzersetzten Indigos enthält.

Die mit Chlor behandelte Masse ist ein Gemenge verschiedener Materien. Unterwirft man sie der Destillation, so geht mit der wässerigen Flüssigkeit ein flüchtiges Product über, welches Erdmann Chlorindopten nennt und worüber weiter unten mehr mitgetheilt werden wird. Kocht man, nachdem der gröfste Theil des Chlorindoptens übergegangen ist, den Rückstand in der Retorte wiederholt mit vielem Wasser aus, so wird er mit Zurücklassung einer bald gröfseren, bald kleineren Menge einer braunen, harzähnlichen Substanz aufgelöst. Die siedend filtrirte Auflösung setzt beim Erkalten ein rothgelbes, krystallinisches Pulver ab. Die Flüssigkeit, aus welcher sich dasselbe abgesetzt hat, liefert beim Abdampfen noch einen Antheil, der aber unreiner und harzhaltig ist. Man reinigt ihn durch nochmaliges Auskochen mit Wasser, wobei der gröfste Theil des Harzes

zurückbleibt. Das erhaltene Product löst sich in siedendem Alkohol mit Zurücklassung von etwas Gyps aus dem Indigoblau auf und krystallisirt beim langsamen Erkalten der Lösung in morgenrothen, verworrenen Blättchen und Nadeln.

Die erhaltenen Krystalle sind ein Gemenge von Chlorisatin und Bichlorisatin, die letztere Verbindung, welche bei übrigens gleicher Zusammensetzung doppelt so viel Chlor enthält, als das Chlorisatin, entsteht immer, selbst wenn die Zersetzung des Indigos durch Chlor nicht vollständig geschehen ist, in gröfserer und vielleicht doppelt so grofser Menge, als das Chlorisatin. Wird die saure Flüssigkeit, aus welcher sich die beiden Verbindungen abgesetzt haben, abgedampft, so entwickelt sie eine reichliche Menge Salzsäure und zuletzt erhält man Krystalle von Salmiak.

Die Entstehung des Chlorisatins durch die Einwirkung des Chlors auf Indigo, bei Gegenwart von Wasser, ist leicht verständlich. Man kann annehmen, dafs zuerst 2 Aequivalente Wasser zersetzt werden, dessen Wasserstoff mit dem Chlor Salzsäure bildet, dessen Sauerstoff sich auf den Indigo wirft und ihn in Isatin verwandelt, welches bei weiterer Einwirkung des Chlors in Chlorisatin übergeht.

$$\underbrace{C_{16}\ H_{10}\ N_2\ O_2}_{\text{Indigo.}} + 2\,H_2\,O + Cl_8 = \underbrace{C_{16}\left\{\begin{matrix}H_8\\Cl_2\end{matrix}\right\}N_2\ O_4}_{\text{Chlorisatin.}} + 3\,Cl_2\,H_2.$$

Laurent hat einige Versuche darüber angestellt, ob sich bei der Einwirkung des Chlors auf Indigo nachweisbar zuerst Isatin bilde, läfst aber die Frage für den Augenblick noch unentschieden.

Chlorisatin und Bichlorisatin können nur durch Krystallisation von einander getrennt werden. Wird das Gemenge der beiden Stoffe in siedendem Alkohol gelöst, so erhält man beim Erkalten der Lösung einen Anschufs von rothgelben oder rothbraunen Krystallen, welche hauptsächlich aus Chlorisatin bestehen.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren, wobei das noch eingemengte Bichlorisatin in der Flüssigkeit gelöst bleibt, erhält man das Chlorisatin rein. Bisweilen bleiben die Krystalle auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren braun gefärbt durch eine kleine Menge der harzartigen Substanz, welche sich zugleich mit dem Chlorisatin bildet. Man mufs defshalb die Bildung von grofsen Krystallen durch Umrühren der erkaltenden Lösung zu vermeiden suchen. Vollkommen frei von Harz kann das Chlorisatin aus dem weiter unten beschriebenen chlorisatinsauren Kali erhalten werden.

Das Chlorisatin krystallisirt in orangegelben, durchsichtigen, vierseitigen Prismen. Nach Messungen von G. Rose und Laurent sind Isatin und Chlorisatin isomorph. Das Chlorisatin ist nach Erdmann geruchlos und besitzt einen bitteren Geschmack. Der Staub davon reizt zum Niesen. An der Luft erhitzt, schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit, stöfst gelbe Dämpfe von einem ähnlichen Geruch, wie verbrennendes Indigoblau aus, brennt mit leuchtender Flamme und hinterläfst eine schwer verbrennliche Kohle, welche beim Verbrennen in der Weingeistflamme diese grünlich färbt. Das Chlorisatin verträgt eine Temperatur von 100°, ohne sich zu zersetzen oder Wasser zu verlieren. Stärker erhitzt, sublimirt es zum Theil unverändert, der gröfste Theil aber schmilzt und wird zersetzt. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, in siedendem löst es sich mit rother Farbe auf. In Alkohol löst es sich mit tief orangegelber Farbe. Die Auflösung ertheilt der Haut einen unangenehmen, sehr haftenden Geruch. Die Auflösung des Chlorisatins röthet nicht Lackmuspapier; das Chlorisatin ist demnach keine Säure. Concentrirte Schwefelsäure löst das Chlorisatin mit dunkelrothbrauner Farbe auf; durch Zusatz von Wasser wird es scheinbar unverändert wieder ausgeschieden. Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke löst das Chlorisatin selbst in der Siedhitze nicht viel reichlicher als Wasser; rauchende Salpetersäure dagegen löst es in der

Wärme unter Entwickelung von Stickoxydgas zu einer gelben Flüssigkeit auf, aus welcher sich beim Verdünnen mit Wasser ein weifser Niederschlag ausscheidet, der beim Erhitzen zu einem harzartigen Körper zusammenbackt. Setzt man die Einwirkung weiter fort, so erhält man neben dem harzartigen Körper Kleesäure und ein anderes in warzigen Körnern anschiefsendes, stickstoffhaltiges Product, welches die Eigenschaften einer Säure zu besitzen scheint. Salzsäure äufsert keine besondere Wirkung auf das Chlorisatin. Es löst sich in Einfachschwefelkalium in der Kälte zu einer dunkelrothen, fast undurchsichtigen Flüssigkeit auf; beim Erhitzen wird dieselbe gelb, und eine unauflösliche, rothe, schwefelhaltige Substanz schwimmt darin herum. Setzt man die filtrirte Lösung der Luft aus, bis alles Schwefelkalium zerstört ist, so erhält man chlorisatinsaures Kali.

Die Uebereinstimmung von Isatin und Chlorisatin führt Laurent als eine neue Stütze seiner bekannten Thesis an, dafs in allen Fällen, wo das Chlor die Rolle des Wasserstoffs spielt, d. h. wirklich seine Stelle einnimmt, ohne die moleculare Anordnung in dem Körper zu stören, Krystallform und Fundamentaleigenschaften von Typus und Abkömmling dieselben sind.

Einwirkung des Kalis auf Chlorisatin.

Chlorisatinsalze (sels chlorisatinés).

Uebergiefst man festes Chlorisatin mit Kalilauge, so wird es beinah schwarz, beim Auflösen nimmt die Flüssigkeit für einige Augenblicke eine tiefrothe Farbe an, welche nach kurzer Zeit besonders schnell beim Erwärmen in Gelb übergeht. Die rothe Farbe, welche in den ersten Augenblicken der Reaction erscheint, gehört nach Laurent einer Verbindung von Chlorisatin und Kali an. Wenn man Chlorisatin mit Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd zerreibt, so erhält man ein carminrothes Pulver, welches die entsprechende Silberoxydverbindung

ist. Sie wird auch ähnlich wie Isatinsilberoxyd durch Vermischen von chlorisatinschwefligsaurem Kali mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erhalten. Sie hat nach Laurent die Zusammensetzung:

$$C_{16} \left\{\begin{matrix} H_8 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} N_2 O_4, Ag O.$$

Sobald die Mischung von Chlorisatin und Kalilauge gelb geworden ist, enthält sie Chlorisatinsäure. Die Bildung dieser Säure, welche von Erdmann entdeckt wurde, ist der Erzeugung der Isatinsäure vollkommen analog. In beiden Fällen wird 1 Aequivalent Wasser assimilirt. Die Chlorisatinsäure kann nicht isolirt werden. Setzt man zu der Auflösung des chlorisatinsauren Kalis eine stärkere Säure, z. B. Salzsäure, so sieht man im Augenblicke des Zusammentreffens beider Flüssigkeiten einen gelben Niederschlag entstehen: allein dieser löst sich sofort wieder auf, zugleich färbt sich die Flüssigkeit orangegelb, trübt sich allmälig und setzt nach einiger Zeit Chlorisatin in krystallinischen Schuppen ab. Erwärmt man die mit Salzsäure versetzte Auflösung des chlorisatinsauren Kalis, so wird sie augenblicklich tief orange und giebt beim Erkalten Krystalle von Chlorisatin. Essigsäure verändert die Auflösung des chlorisatinsauren Kalis in der Kälte nicht, beim Erwärmen scheidet sich sogleich Chlorisatin aus. Dieses Verhalten des chlorisatinsauren Kalis gewährt das sicherste Mittel, um das Chlorisatin im reinen Zustande zu erhalten.

Chlorisatinsaures Kali $C_{16} \left\{\begin{matrix} H_{10} \\ C_2 \end{matrix}\right\} N_2 O_5, KO.$ Erdmann.

Eine concentrirte Lösung von Chlorisatin in Kali krystallisirt beim Erkalten. Man preſst das Kalisalz zwischen Papier und krystallisirt aus Alkohol, nachdem sich das freie Kali durch Liegen an der Luft mit Kohlensäure gesättigt hat. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wird dasselbe vollkommen

rein erhalten. Auch aus unreinem Chlorisatin, welches noch Harz und Bichlorisatin enthält, kann man es rein erhalten, indem das entsprechende bichlorisatinsaure Salz schwerer krystallisirt und die Kaliverbindung des Harzes als ganz unkrystallisirbar in der Mutterlauge zurückbleibt. Das chlorisatinsaure Kali bildet durchsichtige, glänzende, blafsgelbe Schuppen oder flache, vierseitige Nadeln. In Wasser ist es leicht mit hellgelber Farbe löslich, schwerer in Alkohol, und zwar um so schwerer, je stärker er ist. In siedendem Alkohol löst es sich in gröfserer Menge, als in kaltem. Das Salz besitzt einen intensiv bitteren Geschmack. Beim Erhitzen zersetzt es sich plötzlich mit einiger Heftigkeit, schlackig aufgetriebenes mit Kohle gemengtes Chlorkalium hinterlassend. Das aus Alkohol krystallisirte Salz enthält kein Krystallwasser. Es verliert nichts an Gewicht bei 160°.

Chlorisatinsaures Silberoxyd $C_{16}\begin{Bmatrix}H_{10}\\Cl_2\end{Bmatrix}N_2O_5, AgO$. $\begin{Bmatrix}\text{Erdmann.}\\\text{Laurent.}\end{Bmatrix}$

Man erhält dieses Salz durch Vermischen einer Auflösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als einen blafsgelben Niederschlag, der sich in siedendem Wasser auflöst. Beim Erkalten der Auflösung krystallisirt das Salz in büschelförmig vereinigten, gewöhnlich gekrümmten Nadeln und baumartigen Verästelungen von gelblicher Farbe.

Chlorisatinsaurer Baryt $C_{16}\begin{Bmatrix}H_{10}\\Cl_2\end{Bmatrix}N_2O_5, BaO$. Erdmann.

Wird eine Auflösung von chlorisatinsaurem Kali in der Wärme mit Chlorbarium vermischt, so erhält man den chlorisatinsauren Baryt nach dem Erkalten krystallisirt. Die Krystalle, welche sich in der Regel erst ziemlich spät nach dem Erkalten absetzen, sind bald zu Büscheln vereinigte zarte Nadeln von blafsgelber Farbe, bald tief goldgelbe, glänzende Blätter. Bisweilen erscheinen beide Formen zugleich in derselben Flüssig-

keit und beim Umkrystallisiren geht die eine Form leicht in die andere über. Diese beide Arten von Krystallen unterscheiden sich durch ihren Wassergehalt. Das hellgelbe Salz enthält 1 Aeq., das dunkelgelbe 3 Aeq. Wasser.

Chlorisatinsaures Bleioxyd $C_{16}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\Cl_2\end{matrix}\right\}N_2\ O_5$, PbO. Erdmann.

Das wasserhaltige Salz enthält aufserdem 2 Aeq. Wasser.

Die Bildung dieses Salzes bietet eine sehr merkwürdige Erscheinung dar. Setzt man zu einer Auflösung von chlorisatinsaurem Kali essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd, so erhält man einen glänzend gelben, gallertartigen Niederschlag, der im Verlauf einiger Minuten, besonders schnell beim Umschütteln der Flüssigkeit, flockig wird und eine prachtvolle Scharlachfarbe annimmt, welche der des Quecksilberjodids fast volkommen gleicht. Die Umwandlung erfolgt bisweilen plötzlich, bisweilen verbreitet sich die Röthung von einzelnen Punkten aus, langsam durch die ganze Masse. Beobachtet man diese Erscheinung unter dem Mikroskope, so sieht man, dafs der gelbe Niederschlag pulvrig ist, ohne alle Andeutung krystallinischer Beschaffenheit, dafs aber in demselben plötzlich rothe, baumartige Verästelungen anschiefsen, während der gelbe Niederschlag verschwindet. Die Erscheinung der Farbenveränderung ist also wesentlich durch eine Krystallisation des Bleisalzes bedingt.

In siedendem Wasser löst sich der rothe Niederschlag zu einer gelben Flüssigkeit auf. Beim Erkalten der Lösung setzt sich das Salz in scharlachrothen Körnern ab, an denen jedoch keine deutliche Krystallform wahrnehmbar ist. Bei 150 — 160° getrocknet, verliert das Salz Wasser und nimmt dabei eine schmutzige, ziegelrothe Farbe an.

Chlorisatinsaures Kupferoxyd fällt beim Vermischen eine Lösung von chlorisatinsaurem Kali mit Kupfervitriollauflösung als

gelbbrauner, voluminöser Niederschlag, von dem Ansehen des Eisenoxydhydrats, der aber bald eine blutrothe Farbe annimmt und als körniges, schweres Pulver sich zu Boden setzt.

Folgendes ist das Verhalten des chlorisatinsauren Kalis gegen einige Salzauflösungen.

Schwefelsaures Eisenoxydkali giebt einen rothbraunen Niederschlag.

Schwefelsaures Zinkoxyd giebt einen gelben Niederschlag.

Schwefelsaures Nickeloxyd erzeugt eine schwache, gelbe krystallinische Fällung. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird hellgelb, das Oxydsalz dunkelgelb gefällt. Salpetersaures Wismuthoxyd giebt einen tief orangegelben, flockigen Niederschlag.

Chlorbarium erzeugt eine gelbe Fällung. Chlorcalcium verhält sich wie Chlorbarium.

Einwirkung der schwefligen Säure auf Chlorisatin.

Chlorisatinschwefligsaure Salze (Chlorisatinasulfites).

Man erhält das Kalisalz der chlorisatinschwefligen Säure, nach Laurent, indem man einen Strom schwefliger Säure durch eine Auflösung von chlorisatinsaurem Kali leitet. Beim Abdampfen der Lösung erhält man ein Salz von strohgelber Farbe, welches in faserigen Lamellen anschiefst. Säuren entwickeln aus diesem Salze schweflige Säure, während Chlorisatin sich niederschlägt. Eine ähnliche Zersetzung erleidet es durch Chlor, wobei sich die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt. Beim Vermischen mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bildet sich ein gelber Niederschlag, wahrscheinlich ein Gemenge von schwefligsaurem Silberoxyd mit Chlorisatin. Hat man die Silberlösung zuvor mit Ammoniak gemischt, so bildet sich ein carminrother Niederschlag.

Formel des Kalisalzes $C_{16}\left\{\begin{matrix}H_8\\Cl_2\end{matrix}\right\}N_2O_4, 2SO_2 + KO$. Laurent.

Fortgesetzte Einwirkung des Chlors auf Isatin und Chlorisatin. Bichlorisatin.

Chlorisatinèse. Laurent.

Formel: $C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl_4 \end{matrix} \right\} N_2 O_4$ { Laurent. / Erdmann.

Die Bildungsweise des Bichlorisatins ergiebt sich durch einen Blick auf die Formel; ein zweites Aequivalent Wasserstoff wird aus dem Chlorisatin eliminirt und durch Chlor ersetzt. Erdmann, welcher diesen Körper ebenfalls entdeckte, erhielt ihn bei directer Einwirkung des Chlors auf Indigo. Um ihn darzustellen, löst man den gechlorten Indigo in Alkohol, destillirt denselben mit Unterbrechungen ab, entfernt die bei jedesmaligem Abkühlen sich bildenden Anschüsse, welche ein Gemenge von Chlorisatin mit anfangs mehr und später immer weniger Bichlorisatin sind, bis die zuletzt sich absetzenden Anschüsse eine constante Zusammensetzung zeigen. Sie sind das Bichlorisatin. Um es zu reinigen, wird es in schwachem Alkohol umkrystallisirt oder auf die später anzugebende Weise in Kalisalz verwandelt und aus diesem wieder abgeschieden. Auch die zuerst erhaltenen Anschüsse können durch Umkrystallisiren allmälig in Chlorisatin und Bichlorisatin getrennt werden.

Das Bichlorisatin gleicht in seinem chemischen und physischen Verhalten so sehr dem Chlorisatin, dafs es schwer ist, sie von einander zu unterscheiden, ohne die Analyse anzustellen. Das Bichlorisatin erscheint nach Erdmann, wenn es sich aus wässeriger Lösung beim Erkalten ausgeschieden hat, als ein gelbrothes, körniges Pulver, oder bildet bei langsamer Abkühlung der Lösung dendritische Verästelungen. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt es in kleinen, morgenrothen, glänzen-

den Nadeln und Blättchen. Bisweilen erkennt man deutlich vierseitige Prismen. Beim Erhitzen im verschlossenen Raume sublimirt es zum Theil, während die gröfste Menge zu einer schwarzen, kohligen Masse schmilzt. An der Luft erhitzt, schmilzt es und verbrennt mit rufsender Flamme unter Zurücklassung von Kohle, welche beim Verbrennen in der Alkoholflamme die Ränder derselben grün färbt. Das Bichlorisatin ist in Wasser etwas löslicher als das Chlorisatin, wie man schon an der dunkleren Farbe der Auflösung bemerkt.

(Schlufs folgt im nächsten Heft.)

Druck von *C. Lichtenberger* in *Gießen.*

Ausgegeben am 9. März 1844.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

XLVIII. Bandes drittes Heft.

e) Indifferente Stoffe.

Uebersicht der in letzter Zeit unternommenen Forschungen über den Indigo und seine Metamorphosen.

(Schlufs).

Einwirkung des Kalis auf Bichlorisatin.

Bichlorisatinsäure.

Das Bichlorisatin löst sich nach Erdmann in kalter Kalilauge mit tiefrother Farbe auf. Beim Erhitzen verschwindet diese Färbung, die Auflösung wird blafsgelb und erstarrt beim Erkalten oder nachdem sie abgedampft worden, zu einer Masse von glänzenden, gelben Krystallschuppen, die man durch Auspressen und Umkrystallisiren in starkem Alkohol reinigt. Sie sind das Kalisalz einer neuen Säure, der Bichlorisatinsäure, deren Zusammensetzung zu der des Bichlorisatins in demselben Verhältnisse steht, wie die Chlorisatinsäure zum Chlorisatin. Versetzt man die concentrirte wässerige Auflösung des bichlorisatinsauren Kalis in der Kälte mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Kleesäure oder Weinsäure, so wird die Bichlorisatinsäure als ein gelbes Pulver niedergeschlagen. Essigsäure bewirkt keine Fällung. Die Bichlorisatinsäure ist in Wasser ziemlich leicht löslich, sie kann defshalb nicht ausgewaschen werden. Wenn man die gefällte Säure durch Auspressen zwischen Fliefspapier soviel als möglich gereinigt hat, erscheint sie als ein dunkelaber reingelbes Pulver. In Kali löst sie sich sehr leicht zu

einer gelblichen Flüssigkeit auf, ohne dabei zuerst, wie das Bichlorisatin, eine rothe Farbe anzunehmen. Zeigt sich bei der Auflösung eine rothe Farbe, so ist die Säure schon theilweise zersetzt und enthält Bichlorisatin. Obwohl die Bichlorisatinsäure beständiger ist, als die Chlorisatinsäure, so gelingt es doch nur schwer, sie in einem einigermafsen reinen Zustande darzustellen, indem sie sich schon beim Trocknen im luftleeren Raume, selbst bei niedriger Temperatur, sehr leicht in Bichlorisatin und Wasser zersetzt. In Wasser löst sich die Bichlorisatinsäure, wie bemerkt, mit blafsgelber Farbe auf, erhitzt man aber die Lösung nur bis auf 60°, so färbt sie sich rothgelb und trübt sich, wenn sie concentrirt war, sogleich unter Abscheidung von Bichlorisatin, oder sie setzt wenigstens beim Erkalten Bichlorisatin in Krystallen ab. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt allmälig eine Zersetzung der aufgelösten Säure in Bichlorisatin und Wasser. Dieselbe Zersetzung erfolgt, wenn man die trockne Säure bis 100° erhitzt.

Bichlorisatinsaures Kali $C_{16}\left\{\begin{matrix}H_8\\Cl_4\end{matrix}\right\}N_2O_5$, KO. Erdmann.

Dieses Salz bildet, nachdem es mehrmals in starkem Alkohol umkrystallisirt worden ist, blafsgelbe, metallisch glänzende Blättchen und Nadeln. In kaltem Wasser löst es sich sehr leicht mit blafs-strohgelber Farbe auf. In siedendem Wasser löst es sich in noch gröfserer Menge auf, so dafs die concentrirte Lösung beim Erkalten erstarrt. In kaltem Alkohol ist es schwer, in siedendem reichlicher löslich und zwar um so reichlicher, je wasserhaltiger der Alkohol ist. Das Salz enthält Krystallwasser, welches es erst bei 130° vollständig und selbst bei dieser Temperatur nur schwierig abgiebt.

Bichlorisatinsaurer Baryt $C_{16}\left\{\begin{matrix}H_8\\Cl_4\end{matrix}\right\}N_2O_5$, BaO. Erdmann.

Das krystallisirte Salz enthält aufserdem noch zwei Aeq.

Wasser. Es entsteht beim Vermischen einer siedenden Auflösung von bichlorinsatinsaurem Kali mit Chlorbarium und schiefst erst längere Zeit nach dem Erkalten der Flüssigkeit in goldglänzenden Nadeln oder schmalen Blättern an. Beim Vermischen einer kalten, concentrirten Lösung von bichlorisatinsaurem Kali mit Chlorbarium fällt es als ein gelbes Pulver nieder.

Bichlorisatinsaures Kupferoxyd $C_{16}\left\{\begin{matrix}H_8\\Cl_4\end{matrix}\right\}N_2O_5, CuO$. Erdmann.

Durch Fällung von bichlorisatinsaurem Kali mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd, erhält man im ersten Augenblicke einen voluminösen Niederschlag von der Farbe des Eisenoxydhydrats; in wenigen Augenblicken wird dieser flockige und blafsgrünliche Niederschlag gelb, zuletzt aber nimmt er eine sehr schöne karmoisinrothe Farbe an, und fällt als schweres, körniges Pulver in der Flüssigkeit zu Boden. Beobachtet man diese Veränderungen unter dem Mikroskope, so sieht man, dafs der zuerst entstehende Niederschlag vollkommen amorph ist und dafs der Uebergang in die gelblichgrüne Färbung eine Krystallisationserscheinung ist.

Bichlorisatinsaures Silberoxyd $C_{16}\left\{\begin{matrix}H_8\\Cl_4\end{matrix}\right\}N_2O_5, AgO$. Erdmann.

Es wird durch Fällung von bichlorisatinsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd als ein blafsgelber Niederschlag erhalten, der sich in vielem siedendem Wasser auflöst. Aus der erkaltenden Lösung schiefst das Salz in kleinen, büschelförmig vereinigten, durchsichtigen Nadeln von gelblicher Farbe an. An der Luft erhitzt, schmilzt es zu einer braunen Masse, aus welcher sich Bichlorisatin sublimirt. Nach dem Glühen bleibt metallisches, kohlehaltiges Silber, gemengt mit etwas Chlorsilber, zurück.

Die übrigen Verbindungen der Bichlorisatinsäure sind nicht genauer untersucht. Erdmann giebt nur noch folgendes Verhalten einer Auflösung von bichlorisatinsaurem Kali gegen Metallsalze an.

Salpetersaures Wismuthoxyd, orangegelbe flockige Fällung.

Salpetersaures Quecksilberoxyd- und oxydul, gelbe Niederschläge.

Schwefelsaures Eisenoxydkali, voluminöse rothbraune Fällung.

Einwirkung der schwefligen Säure auf Bichlorisatin.

Bichlorisatinschwefligsaure Salze (Chlorisatinésulfites).

Ban erhält, nach Laurent, das bichlorisatinschwefligsaure Kali durch Kochen von Bichlorisatin mit schwefligsaurem Kali. Es krystallisirt in lichtgelben, kleinen Nadeln und ist nur wenig in siedendem Wasser löslich. Unter dem Einflufs der Säuren zerlegt es sich in Bichlorisatin und schweflige Säure.

Formel: $C_{16}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl_4\end{matrix}\right\} N_2O_4, 2\,SO_2 + KO.$ Laurent.

Einwirkung des Broms auf Isatin.

Durch Einwirkung des Broms auf Isatin werden analoge Producte gebildet, wie durch die Einwirkung des Chlors. Erdmann erhielt durch directe Behandlung des feuchten Indigoblau's mit Brom das Bromisatin und das Bibromisatin neben Bromindopten.

Bromisatin.

Durch Auskochen des mit Brom behandelten Indigo's mit Wasser erhält man nach Erdmann ein Gemenge von Bromisatin und Bibromisatin, welche den entsprechenden Chlorverbindungen in hohem Grade gleichen. Es bleibt hierbei eine kleine Menge harzähnlicher Substanz zurück. Bei der Kohlenstoffbestimmung des Antheils, welcher zuerst aus der alkoholischen Lösung des Gemenges von Bromisatin und Bibromisatin angeschossen und durch mehrfache Krystallisationen gereinigt worden war, erhielt Erdmann Zahlen, welche sich der Formel $C_{16}\left\{\begin{matrix}H_8\\Br_2\end{matrix}\right\} N_2O_4$ nähern, auf welche auch die Analogie hinweist.

Durch die Einwirkung von Kali auf Bromisatin entsteht bromisatinsaures Kali.

Bibromisatin.

Bromisatinèse. Laurent.

Formel: $C_{16}\begin{Bmatrix}H_6\\Br_4\end{Bmatrix}N_2O_4$ $\begin{Bmatrix}\text{Laurent.}\\\text{Erdmann.}\end{Bmatrix}$

Diese Verbindung bleibt, nach Erdmann, in der weingeistigen Auflösung des mit Brom behandelten Indigo's zurück, wenn das Bromisatin herauskrystallisirt ist. Man erhält sie nach Laurent direct, wenn man so lange Brom auf Isatin giefst, als sich noch Dämpfe von Bromwasserstoffsäure entwickeln. Man reinigt es durch Krystallisation aus siedendem Alkohol. Die erhaltenen Krystalle gehören demselben Krystallsysteme an, wie das Isatin; sie sind gerade Prismen mit rectangulärer Basis. Bibromisatin gleicht in jeder Beziehung dem Isatin; es besitzt nur eine glänzendere Orangefarbe als dieses.

Einwirkung des Kali's auf Bibromisatin.

Das Bibromisatin löst sich in Kali mit rother Farbe auf, welche nach Laurent der Verbindung von Bibromisatin mit Kali angehört. Die Lösung entfärbt sich aber nach einiger Zeit und es entsteht ein dem bichlorisatinsauren entsprechendes bibromisatinsaures Kali. Beim Erwärmen erfolgt diese Veränderung augenblicklich.

Das bibromisatinsaure Kali wird nach Erdmann sehr leicht krystallisirt erhalten. Es bildet strohgelbe, glänzende Nadeln, die in Wasser und Alkohol schwerer löslich sind, als das entsprechende bichlorisatinsaure Salz. Die Krystalle sind wasserhaltig.

Formel: $C_{16}\begin{Bmatrix}H_6\\Br_4\end{Bmatrix}N_2O_5, KO.$ Erdmann.

Zersetzt man die concentrirte Auflösung des bibromisatin-

sauren Kali's mit Salzsäure, so fällt die Bibromisatinsäure als ein gelbes, in zugesetztem Wasser lösliches Pulver nieder; es ist indessen nicht möglich, die Säure trocken zu erhalten. Sie verwandelt sich beim Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure schon bei der gewöhnlichen Temperatur in Bibromisatin.

Einwirkung der schwefligen Säure auf Bibromisatin.

Beim Durchleiten eines Stromes schwefliger Säure durch eine Auflösung von bibromisatinsaurem Kali, erhält man einen Absatz von bibromisatinschwefligsaurem Kali, welches gelb und sehr wenig löslich in Wasser ist. Durch Säuren wird es zersetzt unter Fällung von Bibromisatin und Entwicklung von schwefliger Säure.

Formel: $C_{16}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br_4\end{matrix}\right\} N_2O_4, 2\,SO_2 + KO.$ Laurent.

Einwirkung des Schwefelammoniums auf Isatin.

Isatyd.

Man erhält diese Verbindung, wenn man Isatin in heifsem Alkohol löst, ein wenig Schwefelammonium zusetzt, und die Mischung in einem verkorkten Ballon sich selbst überläfst. Schon nach Verlauf einiger Minuten sieht man weifse, mikroskopische Blättchen erscheinen, deren Menge während mehrerer Tage zunimmt. Filtrirt man nach 8 Tagen die Flüssigkeit ab und wascht den Niederschlag mit Alkohol, so erkennt man mit Hülfe des Mikroskopes, dafs er aus zwei verschiedenen Arten von Krystallen besteht. Man beobachtet prismatische Lamellen und Octaëder. Letztere, welche Schwefel sind, müssen durch Schwefelkohlenstoff entfernt werden.

Das Isatyd ist weifs mit einem Stich ins Gräue. Es scheint durchaus unlöslich zu seyn im Wasser; Alkohol und Aether lösen nur eine sehr kleine Menge in der Siedhitze; beim Abkühlen scheidet es sich wieder aus in Gestalt mikroskopischer

Blättchen, welche schiefe Prismen sind mit rectangulärer Basis. Einige Grade über seinen Erweichungspunct erhitzt, wird das Isatyd braun-violett, steigert man die Temperatur, bis es zur Hälfte geschmolzen ist, so zersetzt es sich und man erhält einen in Alkohol löslichen Körper, welcher beim Abdampfen der Lösung in rothbraunen Krystallen anschiefst. Diese Krystalle sind in Kali löslich; die Lösung wird durch Säuren flockig gefällt.

Durch die Einwirkung des Kali's erleidet das Isatin verschiedene Metamorphosen, auf welche wir weiter unten zurückkommen werden. Siedende Salpetersäure zerstört das Isatyd; es bildet sich zuerst ein violettes Pulver, durch fortgesetztes Sieden löst sich dieses Pulver auf und verdünnt man nunmehr die Lösung mit Wasser, so wird sie flockig gefällt.

Das Isatyd hat nach Laurent die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}N_2O_4$, ist also Isatin + 1 Aeq. Wasserstoff.

Erdmann hat diesen Körper einfach durch Auflösen von Isatin in Schwefelammonium dargestellt. Beim Erkalten fällt ein weifses, mitunter ins Gelbliche oder Röthliche spielendes, sehr wenig krystallinisches Pulver nieder, welches nach Erdmann schwefelfrei ist. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung führte ihn jedoch zu der von Laurent's Angabe abweichenden Formel $C_{16}H_{12}N_2O_3$.

Nach Laurent erfolgt die Bildung des Isatyd's auf folgende Weise.

$$\underbrace{C_{16}H_{10}N_2O_4}_{\text{Isatin.}} + SH_2 = \underbrace{C_{16}H_{10}N_2O_4, H_2}_{\text{Isatyd.}} + S$$

Nach Erdmann auf folgende Art:

$$\underbrace{C_{16}H_{10}N_2O_4}_{\text{Isatin.}} + 2\,SH_2 = \underbrace{C_{16}H_{10}N_2O_3, H_2}_{\text{Isatyd.}} + 2S + H_2O.$$

Die erstere Umsetzung ist einfacher, als die letztere, auch spricht für dieselbe die analoge Umwandlung des Chlorisatins.

*Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Isatin. Sulfésatyd.**)

Diese Verbindung wird nach Laurent erhalten, wenn man Schwefelwasserstoff durch eine siedende, gesättigte Auflösung von Isatin in Alkohol leitet. Unter dem Einflufs des Gases verliert die Flüssigkeit nach und nach ihre dunkle Farbe und wird lichtgelb. Es bildet sich gleichzeitig ein krystallinischer Niederschlag, dessen Menge sich beim Abkühlen vermehrt. In diesem Niederschlage beobachtet man unter dem Mikroskope aufser der neuen Verbindung noch Octaëder von Schwefel und Blättchen, welche Isatyd zu seyn scheinen. Giefst man die alkoholische Auflösung nach und nach in eine grofse Menge Wassers, so bildet sich ein gelbgrauer, flockiger Absatz. Giefst man dagegen das Wasser in die alkoholische Lösung, so ist der Absatz graubraun, weich und harzartig.

Das getrocknete Sulfésatyd ist graugelb, pulverförmig, geruchlos, geschmacklos, unlöslich in siedendem Wasser, in welchem es erweicht. Alkohol und Aether lösen es sehr leicht mit Hülfe der Wärme; es krystallisirt aber nicht beim Erkalten oder bei freiwilliger Verdunstung.

Beim Erhitzen in einer Röhre schwillt es auf, sobald es in's Schmelzen geräth, es entwickelt sich Schwefelwasserstoff, ein braunes Oel und eine in Nadeln krystallisirende Materie. Es bleibt eine voluminöse Kohle zurück.

---

*) Wenn Wasserstoff durch Chlor und Brom vertreten wird, so endigt Laurent bekanntlich die Namen der Verbindung in ase ese ise etc., je nach der Anzahl der vertretenen Wasserstoffaequivalente, während der Name des vertretenden Körpers den Anfang bildet, z. B. Isatin, Chlorisatinase, Chlorisatinèse. Ersetzt Schwefel, Amid oder Imid den Sauerstoff, so tritt der Name des ersetzten Körpers ebenfalls an die Spitze des Wortes, die die Anzahl der vertretenen Aequivalente charakterisirenden Vocale aber werden nicht dem Namen der Verbindung, sondern des Vertreters angehängt, z. B. Isatin, Sulfasatin, Sulfésatin, Amasatin, Imésatin.

Salpetersäure, Brom, Ammoniak zersetzen diese Verbindung. Durch die Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf dieselbe erhielt Laurent mehrere Prodnote, auf welche wir weiter unten zurückkommen werden.

Nach Laurent wird das Sulfésatyd durch die Formel $C_{16}H_{12}N_2\left\{\begin{matrix}O_2\\S_2\end{matrix}\right\}$ ausgedrückt, es läfst sich somit betrachten als Isatyd, in welchem 2 Atome Sauerstoff durch Schwefel vertreten sind. Die Bildung dieses Körpers erklärt sich leicht. Ein Atom Schwefelwasserstoff wird zersetzt, sein Schwefel wird niedergeschlagen, während sich sein Wasserstoff mit Isatin zu Isatyd vereinigt. Zwei andere Atome Schwefelwasserstoff tauschen ihren Schwefel gegen Sauerstoff.

$$\underbrace{C_{16}H_{10}N_2O_2O_2}_{\text{Isatin.}} + 3\ SH_2 = \underbrace{C_{16}H_{10}N_2\left\{\begin{matrix}O_2\\S_2\end{matrix}\right\}}_{\text{Sulfésatyd.}},\ H_2 + 2H_2O + S.$$

Sulfisatin.

Erdmann kam bei derselben Untersuchung zu Resultaten, welche von denen Laurent's abweichen. Der Körper, den er durch Zusatz von Wasser zu der von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit erhielt, und Sulfisatin nannte, ist seiner Analyse zufolge nach der Formel $C_{16}H_{12}N_2O_2S_3$ zusammengesetzt. Allein die Analyse gab 2 pC. Schwefel mehr, als die Rechnung verlangt, auch begreift man nicht, wie bei der Bildung eines Körpers von der angeführten Zusammensetzung Schwefel niedergeschlagen werden konnte.

$$\underbrace{C_{16}H_{10}N_2O_4}_{\text{Isatin.}} + 3\ SH_2 = \underbrace{C_{16}H_{12}N_2O_2S_3}_{\text{Sulfisatin.}} + 2\ H_2O.$$

Einwirkung des Schwefelammoniums auf Chlorisatin.

Chlorisatyd.

Chlorisathydase. Laurent. Erdmann, der Entdecker dieses Körpers, erhielt denselben durch Behandlung des Chlorisatins mit

Schwefelammonium in Gestalt eines weifsen, pulverigen Niederschlages. Wird das Chlorisatyd bei 120° getrocknet, so nimmt es eine blafsröthliche Farbe an, ohne jedoch sein Gewicht zu verändern. In kaltem Wasser ist das Chlorisatyd unlöslich, in heifsem sehr wenig löslich; kalter Alkohol scheint ohne Wirkung darauf zu seyn, in siedendem ist es löslich und setzt sich daraus beim Erkalten in undeutlich krystallinischen Rinden ab. Mit Ammoniak färbt es sich roth und löst sich in der Wärme zum Theil zu einer rothen Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten ein rothes Pulver absetzt. Beim Erhitzen zersetzt sich das Chlorisatyd, indem es zuerst Wasser abgiebt und sich dabei rothbraun färbt. Bei weiterer Erhitzung schmilzt die Masse und wird unter Entwicklung eines gelben, sauren Rauches mit Hinterlassung von Kohle völlig zerstört.

Die Zusammensetzung des Chlorisatyds wird nach Laurent ausgedrückt durch die Formel $C_{16}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\Cl_2\end{matrix}\right\}N_2O_4$, welche Formel neuerdings von Erdmann bestätigt wurde.

Die Bildung des Chlorisatyds ist der des Isatyds analog.

$$\underbrace{C_{16}\left\{\begin{matrix}H_8\\Cl_2\end{matrix}\right\}N_2O_4}_{\text{Chlorisatin.}} + SH_2 = \underbrace{C_{16}\left\{\begin{matrix}H_8\\Cl_2\end{matrix}\right\}N_2O_4, H_2}_{\text{Chlorisatyd.}} + S.$$

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Chlorisatin.

Erdmann erhielt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Chlorisatinauflösung einen weifsen Niederschlag, welchem nach ihm nur wenig freier Schwefel beigemengt ist. Er hielt ihn Anfangs für Chlorisatyd. Aus einigen späteren Versuchen ergab sich jedoch, dafs dieser Körper Schwefel enthält. Erdmann glaubt aus seinen Versuchen auf die Formel

$$C_{16}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\Cl_2\end{matrix}\right\}N_2S_5 = C_{16}\left\{\begin{matrix}H_8\\Cl_2\end{matrix}\right\}N_2S_4 + SH_2$$ schliefsen

zu müssen, welche einer Chlorisatinsäure entspräche, deren ganzer Sauerstoffgehalt durch Schwefel vertreten wäre. Der gefundene Schwefelgehalt ist jedoch um 4 pC. zu niedrig und Laurent hält es für wahrscheinlich, dafs dieser Körper nach der Formel

$$C_{16}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\Cl_2\end{matrix}\right\}N_2S_4$$ zusammengesetzt ist, wonach er als Isatyd zu betrachten, dessen Sauerstoff durch Schwefel remplacirt ist.

Einwirkung des Schwefelammoniums auf Bichlorisatin und Bibromisatin.

Bichlorisatyd. Bibromisatyd.

Bildungsweise und äufsere Eigenschaften stimmen nach Laurent, der diese Körper untersuchte, vollkommen überein mit denen des Chlorisatyds. Sie sind zusammengesetzt nach den Formeln:

$$\text{Bichlorisatyd} = C_{16}\left\{\begin{matrix}H_8\\Cl_4\end{matrix}\right\}N_2\ O_4$$

$$\text{Bibromisatyd} = C_{16}\left\{\begin{matrix}H_8\\Br_4\end{matrix}\right\}N_2\ O_4$$

Erdmann hat das Verhalten des Chlorisatyds und Bromisatyds, des Bichlorisatyds und des Bibromisatyds in der Wärme und gegen Kali untersucht. Ich komme hierauf weiter unten zurück.

Zersetzung des Sulfésatyds durch Kali.

Sulfasatyd.

Laurent erhielt diesen Körper, indem er tropfenweise kaustisches Kali in eine alkoholische Lösung von Sulfésatyd eingofs. Die gelbliche Flüssigkeit geht augenblicklich in Roth über und

läfst nach Verlauf von einigen Secunden einen weifsen, krystallinischen Niederschlag fallen. Nach Verlauf von 24 Stunden wurde dieser Niederschlag auf ein Filter geworfen und mit siedendem Alkohol gewaschen, alsdann getrocknet. Die Substanz besitzt in der Regel einen Stich in's Rosenfarbige, welches von der Gegenwart einer kleinen Menge von Indin (s. weiter unten) herrührt.

Die Zusammensetzung dieses Körpers wird nach Laurent durch die Formel $C_{16}\ H_{12}\ N_2 \left\{ \begin{matrix} O_3 \\ S \end{matrix} \right\}$ dargestellt; seine Bildung erklärt sich einfach, ein Atom Schwefel des Sulfésatyds wird gegen einen Atom Szuerstoff ausgetauscht.

$$\underbrace{C_{16}\ H_{12}\ N_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ S_2 \end{matrix} \right\}}_{\text{Sulfésatyd.}} + KO = \underbrace{C_{16}\ H_{12}\ N_2 \left\{ \begin{matrix} O_3 \\ S \end{matrix} \right\}}_{\text{Sulfasatyd.}} + KS.$$

Indin.

Wenn man einige Tropfen Kali oder Ammoniak in eine alkoholische Auflösung von Sulfésatyd giefst, so bildet sich als steter Begleiter des Sulfasatyds eine kleine Menge von *Indin*.

Um diese Substanz rein zu erhalten, wendet man nach Laurent das folgende Verfahren an:

Man zerreibt festes Sulfésatyd in einem Mörser mit einer concentrirten Kalilösung zu einem Teige; man giefst tropfenweise Kalilösung zu, und sobald die Mischung nach Verlauf von 5 bis 6 Secunden eine Rosentinte zeigt, setzt man nach und nach unter beständigem Umrühren Alkohol zu, bis der Brei eine prachtvolle, intensive Rosenfarbe angenommen hat. Alsdann verdünnt man mit Alkohol, filtrirt und wascht Anfangs mit Alkohol, dann mit Wasser.

Das auf diese Weise erhaltene Indin ist nicht immer rein, bisweilen beobachtet man im Filter an seiner Oberfläche eine

kleine Menge eines weifsen, leichten, glimmerartig erglänzenden Pulvers, welches Sulfasatyd zu seyn scheint; man kann es auf die folgende Weise davon reinigen.

Man übergiefst das mit Wasser gewaschene Indin mit einer kleinen Menge Alkohols, um das Wasser zu entfernen, läfst den Filter abtropfen, nimmt das Indin davon ab und übergiefst es in einer Schale mit einer lauen, sehr concentrirten Kalilösung. Augenblicklich löst sich das Indin zu einer schwarzen Flüssigkeit auf, die nach wenigen Secunden zu einem Brei von schwarzen Nadeln erstarrt. (Wenn die Kalilösung zu warm ist, so kann die schwarze Farbe verschwinden, das Indin ist alsdann vollständig zerstört.) Alsdann giefst man ein wenig Alkohol über den Krystallbrei und decantirt die Flüssigkeit mit Hülfe einer Pipette. Man wascht die Krystalle nunmehr zuerst mit Weingeist, dann mit einigen Tropfen schwacher Chlorwasserstoffsäure, zuletzt mit reinem Wasser. Die schwarzen Krystalle verwandeln sich allmälig durch dieses Waschen in reines, pulverförmiges Indin.

Man kann das Indin krystallisirt erhalten, wenn man die schwarzen Krystalle in siedendem, absoluten Alkohol löst und der Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure zusetzt. Das Indin schlägt sich alsdann in Gestalt kleiner, mikroskopischer Nadeln nieder.

Das reine Indin besitzt eine sehr schöne, gesättige Rosenfarbe; es ist unlöslich in Wasser. Alkohol und Aether lösen selbst siedend nur sehr wenig davon auf. Beim Erhitzen schwillt es auf, sobald es schmilzt. Es entwickelt sich eine in Nadeln krystallisirende Materie und es bleibt eine grofse Menge Kohle.

Siedende Salpetersäure zersetzt es unter Entwickelung von rothen Dämpfen, ohne jedoch seine Farbe zu ändern. Bei fortgesetztem Sieden zerlegt sich aber das neue Product wieder.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Indin mit rother Farbe aufgelöst; Wasser fällt es aus dieser Lösung unverändert.

Auch Brom bewirkt eine Zersetzung, seine Farbe geht in's Violette über; es bilden sich wahrscheinlich die Verbindungen,

welche von Erdmann entdeckt und Bromindin und Bibromindin genannt worden sind und weiter unten eine Erwähnung finden. Ammoniak verändert das Indin nicht, Kali bewirkt verschiedene Reactionen, auf welche wir zurückkommen.

Die Zusammensetzung dieses Körpers wird nach Laurent ausgedrückt, durch die Formel $C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_2$. Er ist mithin Sulfésatyd minus 2 Atomen Schwefel und isomer mit dem weifsen Indigo.

Aufser auf die bezeichnete Weise bildet sich nach Laurent diese Verbindung ferner bisweilen durch Einwirkung des Kalis auf Sulfasatyd; aus der von dem Indin getrennten Flüssigkeit entwickelt Salzsäure Schwefelwasserstoff. Er erhielt sie weiter durch Behandlung von Isatyd mit Kali, wobei sich gleichzeitig isatinsaures Kali bildete, aus welchem durch Chlorwasserstoffsäure das Isatin ausgeschieden werden konnte. Endlich bildet sie sich durch starkes Erhitzen eines Körpers, den Laurent *Hydrindin* genannt hat (s. weiter unten). Er zerfällt dabei in Wasser und Indin.

Von diesen verschiedenen Bildungsweisen lassen sich die beiden ersteren nicht so leicht übersehen, indem sich gleichzeitig andere Producte erzeugen, die beiden letzteren sind in hohem Grade einfach und veranschaulichen sich durch folgende Gleichungen:

$$\underbrace{3\,C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_4}_{\text{Isathyd.}} + 2\ KO = \underbrace{2(C_{16}\ H_{10}\ N_2\ O_4, H_2\ O + KO)}_{\text{Isatinsaures Kali.}} +$$

$$\underbrace{C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_2.}_{\text{Indin.}}$$

$$\underbrace{C_{32}\ H_{26}\ N_4\ O_5}_{\text{Hydrindin.}} = \underbrace{2\ C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_2}_{\text{Indin.}} + H_2\ O.$$

Indinsäure.

Es wurde bereits erwähnt, dafs beim Uebergiefsen von mit Alkohol befeuchtetem Indin mit einer warmen, concentrirten Ka-

lösung eine Flüssigkeit erhalten wird, welche sehr bald zu einem Brei von schwarzen Krystallen erstarrt. Die Krystalle sind eine Verbindung von Indin oder vielmehr von Indinsäure mit Kali. Dieses Salz besitzt jedoch nur eine geringe Stabilität; Wasser zersetzt es auf der Stelle beinah vollständig, es wird rosenroth und die Auflösung enthält nur noch eine geringe Menge. Neutralisirt man sie, so erhält man eine rosenrothe Fällung von Indin.

Absoluter Alkohol löst nur eine geringe Menge dieses Salzes; bei längerem Waschen damit zersetzt es sich. Noch schneller wird es von gewöhnlichem Alkohol zerstört. Bei Zutritt von Luft kann man es nicht aufbewahren; es wird allmälig rosenfarben. Laurent bemühte sich vergeblich, die Zusammensetzung dieser Krystalle zu bestimmen; er fand sehr veränderliche Mengen von Kali. Hat man nur kurze Zeit mit Alkohol gewaschen, so enthält das Salz einen Ueberschufs an Basis, das Gegentheil findet statt, wenn man das Waschen zu lange fortgesetzt. Das Indin ist neutral wie das Isatin, wahrscheinlich eignet es sich, wie dieses, die Elemente des Wassers an, wenn es sich mit dem Kali verbindet; hiernach würde die Formel der Indinsäure C_{16} H_{14} N_2 O_3 seyn.

Einwirkung des Kalis auf Sulfasatyd.

Hydrindin.

Wenn man nach Laurent Sulfasatyd mit Kalilauge übergiefst, so löst es sich beim gelinden Erwärmen auf. Beim Erkalten erhält man bisweilen nette, kleine Krystalle von glänzender, hellgelber Farbe, gewöhnlich indessen erstarrt die Flüssigkeit zu einer Masse seidenglänzender Nadeln. Die ersteren Krystalle, welche kurze Prismen darstellen, sind Hydrindin; die letzteren, seideartigen sind eine Verbindung von Kali mit Hydrindin; um dasselbe daraus zu gewinnen, versetzt man die Krystallmasse mit vielem Wasser, bringt sie auf's Filter und wascht. Das Wasser

zersetzt die Verbindung und Hydrindin bleibt auf dem Filter; gießt man Chlorwasserstoffsäure in die filtrirte Auflösung, so schlägt sich noch eine kleine Menge von Hydrindin nieder, verunreinigt mit etwas Schwefel und einer rothen Materie, welche wahrscheinlich Indin ist.

Es wurde bereits bemerkt, daſs sich bei der Behandlung von mit Alkohol befeuchtetem Indin mit Kalilauge und beim gelinden Erwärmen schwarze Krystalle von indinsaurem Kali bilden; erwärmt man hierbei ein wenig zu lange, so verschwindet, mitunter schon nach wenigen Secunden, die schwarze Farbe und beim Abdampfen erhält man statt der schwarzen Krystalle seidenglänzende Nadeln von hydindrinsaurem Kali.

Behandelt man Isatyd mit Kali und ein wenig Alkohol, so löst es sich auf und die Flüssigkeit nimmt eine schöne, rosenrothe Farbe an. Durch Vermischen mit Chlorwasserstoffsäure und gelindes Abdampfen geht diese Farbe in Gelb über. Beim Abkühlen schlägt sich ein Gemenge von zwei Materien nieder, welche man mittelst einer kleinen Menge siedenden Alkohols trennt. Dieser löst Isatin und läſst Hydrindin zurück.

Das durch die Einwirkung von Kali auf Sulfasatyd dargestellte Hydrindin besitzt folgende Eigenschaften. Es ist durchsichtig, blaſsgelb, unlöslich im Wasser und krystallisirt in kleinen, kurzen Prismen. Es ist ein wenig löslich in siedendem Alkohol, aus dem es beim Erkalten wieder in Krystallen niederfällt. Siedende Salpetersäure zersetzt es; es wird violett, pulverförmig und besitzt nunmehr die Eigenschaften des Nitrindins. Schwefelsäure löst es auf, ohne sich zu färben; von Wasser wird es aus dieser Lösung ohne Veränderung gefällt.

Das Hydrindin besitzt nach Laurent folgende Zusammensetzung: C_{32} H_{26} N_4 O_5, was 2 Atomen Indin + 1 Aeq. Wasser entspricht. Diese Formel findet eine Bestätigung in dem Verhalten des Hydrindins in der Wärme. Wie bereits bemerkt wurde, zerfällt es durch die Einwirkung derselben in Indin und Wasser.

Beim Erhitzen in einer Schale und beim beständigen Umrühren nimmt es allmälig eine braunviolette Farbe an. Die Zersetzung ist vollendet, wenn man es mehrmals bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Die Temperatur mufs hierbei 300° übersteigen. Beim Behandeln des Rückstandes mit Kali und ein wenig Alkohol erhält man schwarze Krystalle von indinsaurem Kali, welche sich bei Zusatz von Wasser in rosenfarbiges Indin verwandeln.

Aus diesem Versuche darf man jedoch keineswegs schliefsen, dafs das Hydrindin eine Verbindung von Wasser und Indin sey; denn die zur Zersetzung nothwendige Temperatur ist viel zu hoch; auch bildet das Hydrindin mit Kali ein weifses Salz, während die Kaliverbindung des Indins schwarz ist. Das Indin kann sich allerdings in hydrindinsaures Kali verwandeln, allein nur nachdem es in indinsaures übergegangen ist; dieses verwandelt sich alsdann beim Sieden unter Aufnahme von ½ Aeq. Wasser in hydrindinsaures Salz.

Die geringe Stabilität des hydrindinsauren Kalis gestattete Laurent nicht die Menge der darin enthaltenen Basis zu bestimmen. Die Analogie läfst schliefsen, dafs Hydrindin bei der Vereinigung mit Kali, Wasser aufnimmt, um in Hydrindinsäure überzugehen, welche hiernach durch folgende Formel dargestellt werden müfste: $C_{32}\ H_{30}\ N_4\ O_7$.

Die Zusammensetzung des Hydrindins ist von der des Indins, wie bemerkt, nur durch einen Mehrgehalt von ½ Aeq. Wasser verschieden; beide Körper erzeugen sich fast unter denselben Umständen. Die Bildung des Hydrindins durch längeres Erwärmen von Indin mit Kali und durch die Einwirkung des Kalis auf Isatyd, wobei gleichzeitig Isatin oder vielmehr isatinsaures Kali entsteht, veranschaulicht sich durch folgende Gleichungen:

$$\underbrace{2\ C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_2}_{\text{Indin.}} + KO + H_2\ O = \underbrace{C_{32}\ H_{26}\ N_4\ O_5}_{\text{Hydrindin.}} + KO.$$

$$6\,\underbrace{C_{16}H_{12}N_2O_4}_{\text{Isatyd.}} = 4\,\underbrace{C_{16}H_{10}N_2O_4}_{\text{Isatin.}} + \underbrace{C_{32}H_{26}N_4O_5}_{\text{Hydrindin.}} + 3\,H_2O.$$

Zersetzung des Indins und Hydrindins durch Salpetersäure. Nitrindin.

Laurent erhielt diese Verbindung durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Indin. Es entwickeln sich rothe Dämpfe und das Indin verwandelt sich in ein violettes Pulver. Die Behandlung mit Salpetersäure darf jedoch nicht zu lange andauern, weil sich in diesem Falle Alles auflöst und Wasser aus der Auflösung nur noch eine kleine Menge gelber Materie fällt.

Das Nitrindin wird zuerst durch Waschen mit Wasser gereinigt, alsdann durch Behandlung mit siedendem Alkohol und Aether, welche eine kleine Menge der erwähnten gelben Materie ausziehen.

Das Nitrindin wird ferner erhalten durch Behandlung des Hydrindins mit Salpetersäure; es bildet sich wahrscheinlich auch durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Isatyd und Sulfasatyd, wenigstens entstehen unter diesen Umständen violettrothe Körper.

Das Nitrindin ist ein Pulver von glänzender, violettrother Farbe. In verschlossenen Gefäfsen erhitzt, zersetzt es sich plötzlich unter Zurücklassung einer voluminösen Kohle, welche bei Zutritt der Luft verglimmt. Es ist unlöslich in Wasser; Alkohol und Aether lösen nur Spuren davon auf. Siedende Salpetersäure zerstört es allmälig. Ammoniak ist ohne Einwirkung, Kali färbt sich intensiv braun damit. Chlorwasserstoffsäure scheint das Nitrindin unverändert aus der alkalischen Auflösung wieder auszufällen. Bisweilen erhält man jedoch durch Neutralisation nur einen gelben, flockigen Niederschlag; diefs findet jedes Mal statt, wenn man die alkalische Flüssigkeit zum Sieden erhitzt hat.

Das Nitrindin besitzt nach Laurent folgende Zusammensetzung: $C_{16}H_8N_4O_7$; er betrachtet es als Indin, in welchem

2 Aeq. Wasserstoff vertreten sind durch 1 Aeq. Salpetersäure und 1 Aeq. Sauerstoff.

$$\text{Indin} = C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_2.$$

$$\text{Nitrindin}\ C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_8 \\ N_2\ O_4 \\ O \end{matrix} \right\} N_2\ O_2.$$

Verhalten des Chlorisatyds und Bichlorisatyds, des Bromisatyds und Bibromisatyds in der Wärme und gegen Kali.

Wird Chlorisatyd bis über 200° erhitzt, so nimmt dasselbe nach Erdmann eine braunviolette Farbe an; gleichzeitig wird eine gewisse Menge Wasser gebildet. Der Rückstand ist ein Gemenge von Chlorisatin und Chlorindin; durch Behandlung mit siedendem Alkohol löst sich das Chlorisatin, während das Chlorindin als ein schmutzig violettes Pulver zurückbleibt.

Das Chlorindin ist in Wasser, Alkohol und Salzsäure unlöslich, in Kalilauge löst es sich mit gelber Farbe. Es hat nach Erdmann die Zusammensetzung: $C_{16}\ H_{10}\ Cl_2\ N_2\ O_2$. Folgende Gleichung veranschaulicht die Bildungsweise:

$$\underbrace{3\ C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_{10} \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} N_2\ O_4}_{\text{Chlorisatyd.}} = \underbrace{2\ C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_8 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} N_2\ O_4}_{\text{Chlorisatin.}} +$$

$$\underbrace{C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_{10} \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} N_2\ O_2}_{\text{Chlorindin.}} + 2\ H_2\ O.$$

Ganz entsprechend dem Chlorisatyd verhalten sich beim Erhitzen das Bichlorisatyd und das Bibromisatyd, nur liegt die Temperatur, bei welcher die Zersetzung dieser Körper beginnt, niedriger als die, welche zur Zersetzung des Chlorisatyds erforderlich ist. Das Bichlorindin gleicht ganz dem Chlorindin.

Das Bibromindin ist tiefschwarzroth von Farbe und in Alkohol etwas löslich. Nachdem Alkohol das Bibromisatin aus dem Producte von der Zersetzung des Bibromisatyds ausgezogen hat, färben sich neue Antheile von Alkohol, mit welchen man den Rückstand kocht, sehr schön purpurroth. Die Lösung setzt beim Stehen an der Luft allmälig ein purpurrothes Pulver ab.

Das Bibromindin ist auch von Laurent dargestellt, aber ebenfalls nicht analysirt werden. Er erhielt es, indem er Brom auf Sulfésatyd einwirken liefs, wobei eine sehr lebhafte Reaction eintrat und Bromwasserstoffsäure sich entwickelte. Es bildete sich eine weiche, braune Masse, welche vorzüglich ein Gemenge von zwei Körpern war, verunreinigt mit einer kleinen Menge braunen Harzes. Bei der Behandlung dieses Gemenges mit Aether, löste sich das Harz und eine orangegelbe, krystallinische Materie, welche weder Bromisatin noch Bibromisatin war; es blieb ein violettschwarzes Pulver zurück, welches Laurent für Bibromindin hielt.

Es hat nach diesem Chemiker folgende Eigenschaften. Zwischen zwei Platindeckeln erhitzt, verhält es sich ähnlich dem Indigo; es bleibt ein voluminöser Kohlenrückstand, welcher die Form des angewendeten Stückes beibehält; die Kohle ist mit kupferglänzenden Blättchen bedeckt, welche unter dem Mikroskope im durchfallenden Lichte blau erscheinen. Es ist ein wenig in Alkohol und Aether löslich. Concentrirte Kalilösung färbt es schwarz; verdünnt man mit Wasser und erhitzt zum Sieden, so löst es sich langsam zu einer gelben Flüssigkeit auf, aus welcher Säuren einen gelben, flockigen Niederschlag fällen. Behandelt man es aber mit Stücken Kalihydrats und mit Alkohol, so erhält man beim Sieden eine schwarzrothe Flüssigkeit, und beim Verdünnen mit Wasser schlagen sich violette Flocken von Bibromindin nieder. Dieselbe alkoholische Auflösung giebt, beim Sättigen mit Chlorwasserstoffsäure, ebenfalls violette Flocken.

Ueber das Verhalten des Chlorisatyds u. s. w. gegen Kali

hat Erdmann bis jetzt nur einige wenige Versuche angestellt, welche nicht hinreichen, ein klares Bild des Vorgangs zu entwerfen. Nach seiner Angabe bilden sich bei der Einwirkung des Kalis auf Chlorisatyd drei verschiedene Producte: 1) Chlorisatinsaures Kali, 2) Chlorindin, 3) das Kalisalz einer neuen Säure, welche der Chlorisatinsäure isomer wäre, und welche er Chlorisatydsäure oder Chlorisatinsäure B genannt hat. Ganz auf dieselbe Weise verhält sich Bichlorisatyd.

Laurent hat über diesen Gegenstand ebenfalls nur sehr wenig Versuche angestellt. Die Vorstellungen aber, welche er mittheilt, und welche sich auf die erwähnten Versuche Erdmann's und seine eigenen über das Verhalten des Isatyds gegen Kali stützen, scheinen in hohem Grade wahrscheinlich.

Durch die Einwirkung des Kalis auf Isatyd bildet sich je nach den Umständen: 1) Isatin (oder isatinsaures Kali), 2) Indin (oder indinsaures Kali), 3) Hydrindin (oder hydrindinsaures Kali). Laurent hält es daher nicht für unwahrscheinlich, dafs die Säure, die Erdmann unter dem Namen Chlorisatydsäure erwähnt, eine ähnliche Constitution besitze wie das Hydrindin oder vielmehr wie die Hydrindinsäure. Die Resultate, welche Erdmann bei der Analyse der Bichlorisatydsäure erhielt, stimmen sehr gut mit den Zahlen überein, welche die Formel der Bichlorhydrindinsäure $C_{32} \left\{ \begin{matrix} H_{22} \\ Cl_8 \end{matrix} \right\} N_4 O_7$ verlangt.

Es mag hierbei erinnert werden, dafs es zwar ebenso wenig möglich war, das Hydrat der Hydrindinsäure zu isoliren, als es gelang, Isatinsäurehydrat abzuscheiden; dafs aber die Darstellung der Bichlorhydrindinsäure in freiem Zustande eben so wahrscheinlich ist, als die Isolirung der Bichlorisatinsäure, welche, wie im Vorhergehenden bemerkt wurde, Erdmann gelang.

Läfst man diese Ansicht gelten, so lassen sich die Umsetzungen durch folgende Gleichungen veranschaulichen, in wel-

chen der Einfachheit wegen Isatin, Indin und Hydrindin u. s. w. statt isatinsaurem, indinsaurem und hydrindinsaurem Kali gesetzt ist.

1. Isatyd.

$$\underbrace{6\,C_{16}\,H_{12}\,N_2\,O_4}_{\text{Isatyd.}} = \underbrace{4\,C_{16}\,H_{10}\,N_2\,O_4}_{\text{Isatin.}} + \underbrace{2\,C_{16}\,H_{12}\,N_2\,O_2}_{\text{Indin.}} + 4\,H_2O.$$

$$\text{oder} = \underbrace{4\,C_{16}\,H_{10}\,N_2\,O_4}_{\text{Isatin.}} + \underbrace{C_{32}\,H_{26}\,N_4\,O_5}_{\text{Hydrindin.}} + 3\,H_2O$$

oder ein Gemenge von beiden.

2. Chlorisatyd.

$$\underbrace{6\,C_{16}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\Cl_2\end{matrix}\right\}N_2\,O_4}_{\text{Chlorisatyd.}} = \underbrace{4\,C_{16}\left\{\begin{matrix}H_8\\Cl_2\end{matrix}\right\}N_2\,O_4}_{\text{Chlorisatin.}} +$$

$$\underbrace{2\,C_{16}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\Cl_2\end{matrix}\right\}N_2\,O_2}_{\text{Chlorindin.}} + 4\,H_2O$$

$$\text{oder} = \underbrace{4\,C_{16}\left\{\begin{matrix}H_8\\Cl_2\end{matrix}\right\}N_2\,O_4}_{\text{Chlorisatin.}} + \underbrace{C_{32}\left\{\begin{matrix}N_{22}\\Cl_4\end{matrix}\right\}N_4\,O_5}_{\text{Chlorhydrindin}} + 3\,H_2O$$

oder ein Gemenge von beiden.

3. Bichlorisatyd.

$$\underbrace{6\,C_{16}\left\{\begin{matrix}H_8\\Cl_4\end{matrix}\right\}N_2\,O_4}_{\text{Bichlorisatyd.}} = \underbrace{4\,C_{16}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl_4\end{matrix}\right\}N_2\,O_4}_{\text{Bichlorisatin}} +$$

$$\underbrace{2\,C_{16}\left\{\begin{matrix}H_8\\Cl_4\end{matrix}\right\}N_2\,O_2}_{\text{Bichlorindin,}} + 4\,H_2O.$$

$$\text{oder} = 4\,\underbrace{C_{16}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl_4\end{matrix}\right\}N_2O_4}_{\text{Bichlorisatin}} + \underbrace{C_{32}\left\{\begin{matrix}H_{18}\\Cl_8\end{matrix}\right\}N_4O_5}_{\text{Bichlorhydrindin}} + 3\,H_2O$$

oder ein Gemenge.

Einwirkung schwefligsaurer Salze auf Sulfésatyd. Sulfisatanigsaures Ammoniak.

Wenn man nach Laurent saures, schwefligsaures Ammoniak auf Sulfésatyd wirken läfst, so erhält man stets ein in Wasser lösliches Salz und mehrere unlösliche Materien. Es gelang nicht, eine oder die andere derselben willkürlich hervorzubringen; in der Regel bildete sich ein Gemenge.

Um das lösliche Salz darzustellen, löst man das Sulfésatyd in ein wenig Alkohol und giefst saures, schwefligsaures Ammoniak zu. Beim Sieden verschwindet das Sulfésatyd und in der Regel bildet sich ein grauer Absatz. Man filtrirt die Auflösung und verdampft beinah bis zur Trockne, nimmt den Rückstand wieder in Wasser auf und filtrirt von Neuem. Beim langsamen Abdampfen setzen sich alsdann Krystalle von sulfisatanigsaurem Ammoniak ab. Geht die Krystallisation nur mit Schwierigkeit von Statten, so verdampft man nochmals zur Trockne, löst den Rückstand in siedendem Alkohol, aus welchem das neue Salz in kleinen Prismen anschiefst, welche man in Wasser wieder auflöst und durch freiwilliges Verdampfen auskrystallisiren läfst. Man erhält auf diese Weise grofse, rectanguläre Tafeln.

Dieses Salz besitzt ganz andere Eigenschaften, als die isatinschwefligsauren Salze. Es ist lichtgelb gefärbt, sehr löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol. Beim Vermischen mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich keine schweflige Säure, und es bildet sich kein Niederschlag. Beim Durchleiten von Chlor durch die kalte oder heifse Flüssigkeit bildet sich keine Schwefelsäure, es entsteht kein Niederschlag. Das Salz scheint jedoch

zersetzt zu werden; beim Verdampfen der Auflösung erhält man statt der tafelförmigen Krystalle Nadeln.

Die Auflösungen des sulfisatanigsauren Ammoniaks bewirken in Baryt-, Strontian-, Kalk-, Bittererde-, Thonerde-, Blei- und Silbersalzen keinen Niederschlag.

Die Analyse des bezeichneten Salzes führte Laurent zu der folgenden Formel: $C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_3 + 2\ SO_2,\ N_2\ H_8\ O + 2\ H_2\ O$.

Wir werden sogleich weiter unten eine Verbindung kennen lernen, welche Laurent unter dem Namen *Isatan* beschrieben hat; sie ist nach der Formel $C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_3$ zusammengesetzt. Indem man von der Voraussetzung ausging, dafs dieser Körper in dem erwähnten Ammoniaksalze enthalten sey, wurde der Name desselben abgeleitet.

Diese Verbindungen sind jedoch noch nicht genau genug studirt, um ein bestimmtes Urtheil über ihre Constitution zugestatten. Es ist schwierig, die Bildungsweise des sulfisatanigsauren Ammoniaks zu verstehen. Die Formel des Sulfésatyds ist $C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_2\ S_2$; bei seinem Uebergang in sulfisatanigsaures Ammoniak hätten sich also 2 Aeq. Schwefel ausgeschieden, während 1 Aeq. Sauerstoff aufgenommen worden wäre. Obgleich das sulfisatanigsaure Ammoniak bei der Einwirkung stärkerer Säuren keine schweflige Säure entwickelt, so kann man doch nicht wohl annehmen, dafs es den Schwefel des Sulfésatyds enthält, denn seine Formel würde in diesem Falle seyn: $C_{16}\ H_{12}\ N_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ S_2 \end{matrix} \right\} + O_5,\ N_2\ H_8\ O$. Wenn man einen geringen Kohlenstoffverlust voraussetzt, so liefse sich annehmen, dafs die beiden Schwefelatome des Sulfésatyds in dem sulfisatanigsauren Salze durch 2 Aeq. schwefliger Säure ersetzt wären, und in ihrer Stellung fände sich alsdann eine Erklärung, wefshalb sie durch stärkere Säuren nicht ausgetrieben werden. Die Formel des

Ammoniaksalzes nähme alsdann folgende Gestalt an:

$$C_{16}\ H_{12}\ N_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ 2S\ O_2 \end{matrix} \right\},\ N_2\ H_8\ O.$$

Sulfisatanige Säure. (Acide sulfisataneux.)

Auf folgende Weise gelang es Laurent, die sulfisatanige Säure zu isoliren. Er fügte zu einer alkoholischen Auflösung von sulfisatanigsaurem Ammoniak tropfenweise eine Auflösung von Platinchlorid in Alkohol. Nachdem der Platinsalmiak abfiltrirt und der kleine Ueberschufs von Platin durch Schwefelwasserstoff entfernt worden war, bildeten sich beim Abdampfen der Flüssigkeit kleine Nadeln der freien Säure.

Nach Laurent besäfse diese Säure folgende Zusammensetzung $C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_3 + 2\ SO_2, H_2O$, allein es wurde nur eine Analyse gemacht, und der gefundene Kohlenstoff liegt 1½ unter dem berechneten.

Isatan.

Beim Behandeln des Sulfésatyds mit saurem schwefligsaurem Ammoniak erhielt Laurent, wie bemerkt, nicht immer dieselben Reactionen. Bisweilen wurde ein Gemenge von Indin mit einer weifsen, in Alkohol löslichen Materie erhalten, welche sich nicht trennen liefsen. Bisweilen bildete sich ein uniformes, weifses Pulver, welches durch Auskochen mit Alkohol, worin es beinah unlöslich ist, von anderen Producten gereinigt wurde.

Beim Erhitzen geräth diese Materie, welche Laurent Isatan genannt hat, in's Schmelzen und wird rothbraun; behandelt man sie jetzt mit siedendem Wasser, so löst sich Isatin auf, während violettes Indin zurückbleibt, welches, mit Alkohol und Kalihydrat zusammengebracht, sich in schwarzes indinsaures Kali verwandelt. Eine alkoholische Kalilösung zersetzt das Isatan; die Auflösung ist gelb, durch Zusatz von Wasser schlägt sich kein Hydrindin

nieder. Durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wird ein gelber, harzartiger Niederschlag gefällt, welcher Isatin enthält. Siedende Salpetersäure zersetzt es; es bildet sich ein violettrothes Pulver, welches dem Nitrindin gleicht.

Nach der Analyse von Laurent besitzt das Isatin die Zusammensetzung $C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_3$, woraus sich die Zersetzung erklärt, welche es durch die Einwirkung der Wärme erleidet.

$$\underbrace{3\ C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_3}_{\text{Isatan.}} = \underbrace{C_{16}\ H_{10}\ N_2\ O_4}_{\text{Isatin.}} + \underbrace{2\ C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_2}_{\text{Indin.}} + H_2O.$$

Das Indin und Nitrindin bildet, bei Gegenwart von Alkohol und durch Sieden, ebenfalls Verbindungen mit dem sauren schwefligsauren Ammoniak. Das mit Indin gebildete Salz entwickelte bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure keine schweflige Säure, es wird kein Indin gefällt. Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in der Auflösung einen gelben Niederschlag, welcher beim Sieden roth und dann schwarz wird, der schwarze Absatz enthält Schwefelsilber.

Chlorindopten, Chlorindatmit, Chlorindoptensäure.

Ehe wir zu den weiteren Zersetzungsproducten des Isatins übergehen, dürfte hier der Ort seyn, die Verbindung zu betrachten, welche Erdmann bei directer Einwirkung des Chlors auf den Indigo entdeckt und Chlorindopten genannt hat.

Man erhält diese Verbindung durch Destillation des gechlorten Indigos mit Wasser. Chlorisatin und Bichlorisatin bleiben in der Retorte zurück, und das Chlorindopten geht als festes Product mit den Wasserdämpfen über.

Die überdestillirte feste Substanz wird durch nochmalige Destillation mit Wasser, oder durch sehr vorsichtige Sublimation gereinigt, wobei sie in Gestalt sehr weifser, feiner, leichtzerreiblicher Nadeln und Blättchen von einem eigenthümlichen, unangenehmen Geruche erhalten wird. Sie gleicht in ihren äufseren

Eigenschaften einem Stearopten. In der Wärme schmilzt sie zu einem farblosen Oele und beginnt zu verdampfen. Bei zu starker Einwirkung der Wärme wird sie gebräunt und theilweise zersetzt. Für sich ist sie nicht sehr leicht flüchtig, leichter verflüchtigt sie sich im Dampfe siedenden Wassers. In kaltem Wasser ist sie sehr wenig, reichlicher in heifsem Wasser löslich, und scheidet sich daraus beim Erkalten in krystallinischen Flocken aus. In Alkohol löst sie sich schon in der Kälte, weit leichter aber in der Wärme auf, und wird aus dieser Auflösung durch Wasser ausgefällt. Sowohl die wässerige, als die weingeistige Lösung des sorgfältig gewaschenen Chlorindoptens reagiren sauer.

Das Verhalten des Chlorindoptens gegen Kali zeigt, dafs es entweder die Verbindung oder ein Gemenge zweier anderer Körper ist. Uebergiefst man nämlich das Chlorindopten mit Kalilauge, so verändert sich augenblicklich der unangenehme Geruch desselben in einen ziemlich angenehmen, welcher einige Aehnlichkeit mit Fenchel oder noch mehr mit Körbel (Scandix Cerefolium *Linn.*) besitzt. Die Veränderung erfolgt eben so leicht bei Anwendung von kohlensaurem Kali, wobei sich zugleich Kohlensäure entwickelt. Dieser Umstand scheint hinreichend zu beweisen, dafs die beiden Körper, in welche das Chlorindopten zerlegt wird, nicht erst durch einen zersetzenden Einflufs des Kalis gebildet worden.

Erwärmt man die Mischung von Chlorindopten und reinem oder kohlensaurem Kali in einer Retorte, so löst sich das Chlorindopten vollständig auf und es geht ein festes Product von dem Geruche der Flüssigkeit über, das im Uebrigen alle äufseren Eigenschaften des Chlorindoptens zeigt. Es unterscheidet sich von demselben aber dadurch, dafs es weder mit Wasser befeuchtet, noch in Alkohol gelöst, eine saure Reaction zeigt. Erdmann nennt diesen Körper *Chlorindatmit*. Von erwärmter

Salpetersäure wird er unter Entwickelung rother Dämpfe zersetzt. Es bildet sich bei dieser Zersetzung keine Kleesäure. Setzt man zu der gelben Flüssigkeit Ammoniak oder Kali, so färbt sie sich roth. Salpetersäure bringt diese Farbe nach einiger Zeit zum Verschwinden, ohne etwas niederzuschlagen. Das Chlorindatmit besitzt nach Erdmann die folgende Zusammensetzung: C_{12} H_8 Cl_6 O_2.

Die nach dem Abdestilliren des Chlorindatmits in der Retorte zurückbleibende Kaliverbindung erstarrt beim Erkalten oder nach dem Eindampfen zu einem Brei von feinen, durchsichtigen und farblosen Krystallnadeln. Die von diesen abfiltrirte kalihaltige Mutterlauge enthält fast nichts davon aufgelöst und giebt mit Säuren keinen Niederschlag. In reinem Wasser dagegen ist die Kaliverbindung leicht löslich, etwas weniger in Alkohol. Man läfst dieselbe nach dem Auspressen an der Luft liegen, so dafs das überschüssige Kali sich mit Kohlensäure sättigen kann, und löst sie dann in möglichst wenigem, siedendem Alkohol auf. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in haarförmigen Krystallen. Säuren schlagen aus der Auflösung einen dem Chlorindopten ähnlichen Körper in weifsen Flocken nieder, dessen Geruch indessen weit widriger ist, der sich aber übrigens diesem ganz ähnlich verhält und stark sauer reagirt. Erdmann nannte ihn *Chlorindoptensäure*. Das chlorindoptensaure Kali giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen sehr voluminösen, citrongelben, in siedendem Wasser nur sehr wenig löslichen, in kaltem Wasser aber völlig unlöslichen Niederschlag, mit essigsaurem Bleioxyd eine weifse, mit schwefelsaurem Kupferoxyd eine dunkel purpurviolette Fällung.

Die Analyse der Silberverbindung dieser Säure führte Erdmann zu der Formel C_{12} H_4 Cl_6 + H_2 O für das Hydrat derselben. Laurent hat bewiesen, dafs dieser Körper identisch ist mit der Chlorophenissäure, einem Abkömmling des Phenyl-

hydrates (der Karbolsäure von Runge), und dafs seine Zusammensetzung ausgedrückt werden mufs durch die Formel:

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl_6 \end{matrix} \right\} O + H_2O \text{ *).}$$

Fortgesetzte Einwirkung des Chlors auf Chlorisatin und Bichlorisatin in alkoholischer Lösung.

Gechlortes Chlorindopten, gechlorte Chlorindoptensäure, Chloranil, Chloranilsäure, Chloranilammon, Chloranilam.

Weder Chlorisatin noch Bichlorisatin scheinen eine weitere Veränderung zu erleiden, wenn man dieselben in Wasser zerrührt und mehrere Stunden der Einwirkung eines Chlorstromes unterwirft. Erdmann versuchte vergeblich Chlorisatin auf diese Weise in Bichlorisatin zu verwandeln.

Löst man dagegen Chlorisatin oder Bichlorisatin in Alkohol auf und leitet durch diese Lösung einen Chlorstrom, so erfolgt sehr bald eine Zersetzung der aufgelösten Verbindungen, deren Producte dieselben sind, man mag Chlorisatin oder Bichlorisatin allein oder ein Gemenge von beiden zu dem Versuche genommen haben. Am besten wendet man eine siedend gesättigte Auflösung von Chlorisatin oder Bichlorisatin an, in welcher sich noch ein Ueberschufs von ungelöster Substanz befindet, und beginnt mit dem Einleiten des Chlors, während die Flüssigkeit noch heifs ist. Durch die Reaction des Chlors auf den Alkohol erhält sich die Flüssigkeit bei einem lebhaften Gange der Chlorentwickelung fortwährend heifs. Bald verschwinden die noch ungelösten Portionen von Chlorisatin und Bichlorisatin, die Farbe der Flüssigkeit wird nach einiger Zeit heller, später tritt eine Trübung ein, es scheiden sich Flocken aus, die sich allmälig zusammenballen und sich zuletzt am Boden des Gefäfses zu einer zähen, bräunlich-

*) Diese Annalen Bd. XLIII. S. 200.

gelben Flüssigkeit vereinigen, die mit einer Menge von kleinen glänzenden Blättchen angefüllt ist. Man setzt die Einwirkung des Chlors so lange fort, bis die Menge der dicken Flüssigkeit nicht mehr zunimmt und das Chlor unverändert durch die Flüssigkeit zu entweichen anfängt.

Es scheinen bei dieser Reaction keine anderen gas- oder dampfförmigen Producte zu entstehen, als die, welche von der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol herrühren; man bemerkt den Geruch des Salzäthers und die Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure.

Nach dem Erkalten der mit Chlor behandelten Flüssigkeit erscheint der über der ölartigen Schicht stehende Theil derselben hellgelb gefärbt; die Wände des Gefäfses sind mit Krystallen von Salmiak bedeckt und dasselbe Salz findet sich auch über der untern Schicht in grofser Menge pulverförmig abgelagert. Die gelbe Flüssigkeit enthält aufserdem sehr viel freie Salzsäure. Beim Verdünnen mit Wasser trübt sie sich und läfst eine braune, zähe Flüssigkeit fallen, derjenigen ganz gleich, welche die schon während der Einwirkung des Chlors ausgeschiedene untere Schicht ausmacht. Wird sie der Destillation unterworfen, so liefert sie eine alkoholhaltige Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser eine ziemliche Menge der aus verschiedenen Zersetzungsproducten des Alkohols gemengten Flüssigkeit fallen läfst, die man früher mit dem Namen *schwerer Salzäther* bezeichnete. Bei der Verdünnung mit Wasser entwickelt sich aus der Flüssigkeit sehr viel leichter Salzäther. Gegen das Ende der Destillation scheidet sich aus dem noch in der Retorte befindlichen Theile der Flüssigkeit eine braune, harzartige Substanz ab, von der sogleich weiter die Rede seyn wird.

Die ölartige, mit glänzenden Blättchen gemengte Schicht der gechlorten Flüssigkeit enthält ebenfalls aufser den eingemengten Blättchen mehrere Substanzen; die Hauptmasse derselben scheint schwerer Salzäther zu seyn. Um die eingemengte feste krystal-

lisirte Substanz zu erhalten, löst man die dickflüssige Masse, nach mehrmaligem Abwaschen mit Wasser, um den anhängenden Salmiak zu entfernen, in kaltem Alkohol auf, welcher die darin suspendirte Substanz ungelöst zurückläfst. Erdmann nennt das erhaltene krystallinische Product *Chloranil*. Die Ausbeute ist in der Regel nur gering. Bei Anwendung von 20 — 30 Gr. Chlorisatin und Bichlorisatin, die in Alkohol von 80 pC. aufgelöst waren, wurden in der Regel nur 3 — 5 Gr. davon erhalten. Einmal mifslang die Darstellung fast gänzlich, die sich bildende, ölige Schicht enthielt nur einzelne kleine Flitter von Chloranil eingemengt. Bei diesem Versuche wurde der Apparat vom directen Sonnenlichte getroffen, wobei die aus der Flüssigkeit sich entwickelnden Blasen mit rother, rufsender Flamme unter Kohlenabsatz sich entzündeten. Es scheint also, dafs die Einwirkung des directen Sonnenlichtes eine weiter gehende Zersetzung veranlafst und defshalb vermieden werden mufs.

Wird die weingeistige Auflösung der öligen Schicht, aus welcher das Chloranil getrennt worden ist, destillirt, so erhält man ein Destillat, welches sehr viel leichten Salzäther enthält, aber beim Verdünnen mit Wasser sich nicht trübt. In der Retorte bleibt sehr viel einer braunen, harzigen Masse zurück, die noch einen Antheil Chloranil enthält. Um diesen zu gewinnen, destillirt man nur so weit ab, bis der braune Rückstand dickflüssig zu werden anfängt. Nach dem Erkalten erscheint er mit vielen Blättchen von Chloranil durchwebt, die man durch Auflösen der Masse in kaltem Alkohol gewinnt, wobei sie ungelöst zurückbleiben. Die vom Chloranil so viel als möglich getrennte Flüssigkeit destillirt man dann von Neuem. Nachdem der Alkohol übergegangen ist, entwickelt sich aus dem harzigen Rückstande bei fortgesetzter Erwärmung ein flüchtiges, krystallinisches Product, das sich bisweilen in langen Nadeln im Halse der Retorte anlegt. Ein gleiches Verhalten zeigt auch die harzige Masse, welche aus der über der ölartigen Schicht stehenden

sauren Flüssigkeit bei der Destillation zurückbleibt. Beide scheinen durchaus identisch zu seyn und Erdmann hat sie gewöhnlich vereinigt, um daraus das flüchtige Product zu erhalten. Oft bildet letzteres keine Krystalle im Halse der Retorte, sondern es geht in Gestalt einer dicken Flüssigkeit, gemengt mit Nebenproducten von der Zersetzung des Alkohols, in die Vorlage über. Bringt man dieses halbflüssige Destillat an die Luft, so effloresciren daraus weifse Nadeln, die den erwähnten im Halse der Retorte abgesetzten ganz gleich sind. Es ist E. nicht möglich gewesen, den Körper, welcher die erwähnten Krystalle bildet, in gröfseren Mengen rein zu erhalten. So weit er ihn hat untersuchen können, ähnelt er in seinen Eigenschaften so vollkommen dem Chlorindopten, dafs man ihn ohne genauere Untersuchung mit diesem verwechseln würde. Man wird jedoch sehen, dafs er davon wesentlich verschieden ist. E. nennt ihn *gechlortes Chlorindopten.*

Gechlortes Chlorindopten.

Erwärmt man das Product, welches ich im Vorhergehenden *gechlortes Chlorindopten* genannt habe, in rohen Zustande, worin es noch mit harziger Substanz u. s. w. gemengt ist, in einer Retorte mit Kalilauge, so löst es sich auf und mit dem Wasser geht eine flüchtige, feste Substanz in die Vorlage über, die in allen Eigenschaften dem Chlorindatmit überaus ähnlich ist. E. hat sie in zu kleiner Menge erhalten, um sie weiter untersuchen zu können. Die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit giebt beim Erkalten prismatische Krystalle mit rhombischer Basis, bisweilen von ziemlicher Gröfse; bei rascher Abkühlung erstarrt sie zu einem Brei von Krystallnadeln, ganz wie unter gleichen Umständen das chlorindoptensaure Kali. Durch Umkrystallisiren in verdünnter Kalilauge, worin die Krystalle in der Kälte sehr schwer löslich sind, erhält man dieselben rein. Diese Krystalle sind das Kalisalz einer Säure, welche mit der Chlorin-

doptensäure die gröfste Aehnlichkeit hat, aber einen weit höhern Chlorgehalt zeigt, weshalb E. dieselbe *gechlorte Chlorindoptensäure* genannt hat. Man erhält sie als weifsen, flockigen Niederschlag durch Zersetzung der Auflösung des Kalisalzes mit Salzsäure. Ihr Geruch ist dem der Chlorindoptensäure ähnlich, aber angenehmer; mit Wasser destillirt sie über und legt sich im Halse der Retorte oft in langen Nadeln an. Sie scheint schwerer flüchtig zu seyn als die Chlorindoptensäure, der sie im Uebrigen, selbst hinsichtlich ihrer Reactionen, so vollkommen gleicht, dafs E., ohne die Analyse angestellt zu haben, sie mit derselben für identisch gehalten haben würde.

Die Analyse der Silberverbindung dieser Säure führte Erdmann zu der Formel C_{12} Cl_{10} + H_2O für das Hydrat derselben. Laurent hat die Versuche von Erdmann wiederholt und gefunden, dafs die gechlorte Chlorindoptensäure, ebenso wie die Chlorindoptensäure, 1 Aeq. Sauerstoff mehr enthält, als Erdmann gefunden hat. Er bediente sich zur Reinigung der Ammoniakverbindung.

Das rohe, durch die Einwirkung des Chlors auf Chlorisatin gebildete Oel, wurde destillirt und das Destillat mit Kali zum Sieden erhitzt; beim Neutralisiren mit Chlorwasserstoffsäure, wurde gechlorte Chlorindoptensäure in bräunlichen Flocken niedergeschlagen. Um sie zu reinigen, löste sie Laurent in mit vielem Wasser verdünntem Ammoniak und erhitzte die Flüssigkeit zum Sieden, um den Ueberschufs des Alkalis zu entfernen. Hierbei sonderte sich eine braune, ölartige Flüssigkeit aus, welche durch ein Filter getrennt wurde. Beim Erkalten schieden sich sowohl auf der Oberfläche der Flüssigkeit, als auch auf dem Boden des Gefäfses, kleine Krystalle von gechlortem, chlorindoptensaurem Ammoniak aus, welches in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist. Die Mutterlauge setzt später lange Nadeln von chlorindoptensaurem Ammoniak ab. Laurent löste alsdann das Ammoniak der gechlorten Chlorindoptensäure in Wasser, zersetzte es mit Salz-

säure und destillirte den erhaltenen Niederschlag nochmals, da er nicht vollkommen weifs erschien.

Die Formel der gechlorten Chlorindoptensäure ist demnach C_{12} Cl_{10} $O + H_2O$ = Phenylhydrat, in welchem 10 Atome Wasserstoff durch 10 Atome Chlor vertreten sind, und mufs nach Laurent's Nomenclatursystem, Chlorophenussäure genannt werden.

Erdmann versuchte die gechlorte Chlorindoptensäure aus der Chlorindoptensäure durch fortgesetzte Behandlung mit Chlor darzustellen. Die Analyse des erhaltenen Productes zeigte, dafs diese Umwandlung noch nicht vollständig gelungen war, dafs sie aber jeden Falls möglich ist.

Chloranil.

Dieser Körper bleibt zurück, wenn die durch die Einwirkung des Chlors auf die weingeistige Lösung des Chlorisatins oder Bichlorisatins entstehende ölige Flüssigkeit in kaltem Alkohol gelöst wird.

Um ihn zu reinigen, wird er zuerst, zur Abscheidung von vielleicht noch anhängendem Salmiak, mit Wasser gewaschen und darauf entweder in siedendem Alkohol gelöst, woraus er beim Erkalten krystallisirt, oder der Sublimation unterworfen. Letzteres ist vorzuziehen, da einmaliges Umkrystallisiren in Alkohol nicht hinreichend ist, um das Product vollkommen rein zu erhalten. Sublimirt man das aus Alkohol krystallisirte Chloranil, so hinterläfst es immer einen kleinen kohligen Rückstand, was bei dem durch Sublimation erhaltenen nicht der Fall ist.

Das Chloranil bildet blafsgelbe Schüppchen von metallischem Perlmutterglanz. Langsam erhitzt, sublimirt es vollständig, ohne zu schmelzen und einen Rückstand zu hinterlassen. Werden dagegen gröfsere Mengen desselben schnell erhitzt, so schmilzt ein Theil der Substanz zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, geräth in's Kochen und erleidet dabei eine theilweise Zersetzung,

so dafs ein kohliger Rückstand bleibt. Die Farbe des Dampfes ist gelb. Bei langsamer Sublimation gewähren die sich daraus absetzenden schillernden Blättchen im Sonnenlichte einen sehr schönen Anblick. Sind die Wände des Gefäfses, worin man die Sublimation vornimmt, sehr heifs, so setzt sich das Sublimat flüssig ab und erstarrt beim Erkalten zu einer schwefelgelben, krystallinischen Masse. Um das durch Sublimation gereinigte Product von anhängenden Spuren empyreumatischer Substanzen zu trennen, wird es mit kaltem Alkohol gewaschen.

Das Chloranil ist unlöslich in Wasser und fast unlöslich in kaltem Alkohol. In siedendem Alkohol löst es sich mit blafsgelber Farbe auf und krystallisirt daraus beim Erkalten in glänzenden, irisirenden Blättchen, die denen des Jodbleies sehr ähnlich, aber von hellerer Farbe sind. Die Lösung ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Die Mutterlauge, woraus das Chloranil krystallisirt ist, enthält kaum Spuren davon aufgelöst. Sie färbt sich beim Stehen unter Zutritt der Luft allmälig röthlich-violett. Durch Salpetersäure wird das Chloranil selbst im Sieden nicht verändert, eben so wenig wirken Schwefelsäure und Salzsäure darauf ein. Die Alkalien zerlegen das Chloranil.

Dieser Körper besitzt nach Erdmann die Zusammensetzung $C_6\ Cl_4\ O_2$, welche durch das Studium seiner Zersetzungsproducte vollständig bestätigt wird.

Chloranilsäure.

Das Chloranil löst sich in verdünnter Kalilauge sehr leicht mit purpurrother Farbe auf. Aus der Auflösung schiefsen beim Erkalten bräunlich purpurrothe, sehr glänzende Prismen, welche das Kalisalz einer neuen Säure sind, die Erdmann Chloranilsäure genannt hat.

Chloranilsäurehydrat. Essigsäure bewirkt keine Veränderung in der Auflösung des neugebildeten Kalisalzes, selbst nicht in der Siedhitze. Versetzt man dagegen die wässerige Auflösung

desselben in der Kälte mit Salzsäure oder Schwefelsäure, so wird die Flüssigkeit sogleich röthlichgelb, und es scheiden sich nach einigen Augenblicken röthlichweifse, glimmerartig glänzende Schüppchen aus, welche nach dem Abfiltriren, in Masse gesehen, mennigroth erscheinen. Setzt man zu der Lösung des chloranilsauren Kalis mehr Säure, als zur Ausfällung der Chloranilsäure erforderlich ist, und erwärmt die Flüssigkeit, so scheidet sich beim Erkalten die Chloranilsäure, je nach der Schnelligkeit der Abkühlung, entweder in mennigrothen, krystallinischen Körnern, oder in schmalen, gelbrothen Blättchen von starkem, halbmetallischem Glanze ab. Die auf diese Weise erhaltene krystallisirte Säure löst sich in reinem Wasser mit sehr schöner, violettrother Farbe auf. Durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure, besonders schnell unter Mitwirkung der Wärme, wird die Auflösung sogleich wieder entfärbt und die Chloranilsäure ausgeschieden. Salpetersäure entfärbt die Auflösung unter starkem Aufbraufsen und Entwickelung eines farblosen Gases, wobei die Chloranilsäure zerstört wird. In einem Röhrchen erhitzt, sublimirt die Chloranilsäure zum Theil unverändert, der gröfste Theil aber bräunt sich und wird zersetzt.

Die Formel des Chloranilsäurehydrates ist nach Erdmann $C_6\ Cl_2\ O_3 + H_2\ O$. Die krystallisirte enthält ferner 1 Atom Krystallwasser, welches bei 115° entweicht.

Der Vorgang bei der Bildung der Chloranilsäure besteht also darin, dafs 1 Atom Chloranil $= C_6\ Cl_4\ O_2$ die Hälfte seines Chlorgehaltes an 1 At. Kali abgiebt, um damit Chlorkalium zu bilden, während der Sauerstoff des Kali's mit den übrigen Bestandtheilen des Chloranils zusammentritt.

$$C_6\ Cl_4\ O_2 - Cl_2 + O$$
$$= C_6\ Cl_2\ O_3.$$

Diese Zersetzung ist ganz entsprechend der Zerlegung des Chlorbenzoyls mit Kali in Benzoësäure und Chlorkalium, mit dem Unterschiede, dafs hier auch das Radical, als dessen Oxyd wir

die Chloranilsäure betrachten können, Chlor enthalten mufs. Betrachten wir die Verbindung $C_6\ Cl_2\ O_2$ als ein zusammengesetztes Radical und nennen dasselbe *Chlorindyl*, so haben wir:

$C_6\ Cl_2\ O_2 + Cl_2$ Chlorindylchlorür $=$ Chloranil,

$C_6\ Cl_2\ O_2 + O$ Chlorindyloxyd $=$ Chloranilsäure.

Chloranilsaures Kali. Dieses Salz scheidet sich beim Erkalten der Lösung des Chloranils in verdünnter Kalilauge so vollständig in Krystallen aus, dafs die Mutterlauge nur blafsröthlich oder bräunlich gefärbt bleibt. Sie enthält in diesem Falle nur Chlorkalium und freies Kali. Beim Vermischen derselben mit Salzsäure entsteht keine Fällung. Wendet man dagegen zur Auflösung des Chloranils eine sehr concentrirte Kalilauge an, so scheint ein Theil des Chloranils eine weitere Zersetzung zu erleiden. Die Auflösung erscheint dann braunroth, sie setzt nur wenig chloranilsaures Kali ab und die Mutterlauge bleibt nach Abscheidung des Salzes dunkel gefärbt. Sie giebt jedoch mit Säuren keinen Niederschlag.

Das chloranilsaure Kali wird durch Umkrystallisiren in Wasser, worin es jedoch in bei weitem gröfserer Menge gelöst bleibt, als in der alkalischen Mutterlauge, gereinigt.

Auf einem Platinblech erhitzt, brennt es mit einer kleinen Detonation, unter Ausstofsung purpurfarbener Dämpfe, ab. In Wasser und Alkohol ist das Salz mit purpurrother, in's Violette geneigter Farbe löslich.

Formel des krystallisirten Salzes: $C_6\ Cl_2\ O_3$, $K\,O + H_2\,O$. Erdmann.

Chloranilsaures Silberoxyd. Durch Vermischen von chloranilsaurem Kali und salpetersaurem Silberoxyd entstehender rother Niederschlag.

Formel: $C_6\ Cl_2\ O_3$, AgO. Erdmann.

Die übrigen chloranilsauren Salze sind nicht weiter untersucht; Erdmann erwähnt nur der Niederschläge, welche die wässerige Auflösung des chloranilsauren Kalis mit den verschie-

denen Metallsalzen giebt. Durch Vermischen derselben mit Chlorbarium erhält man einen rothbraunen, schuppig krystallinischen, seidenartig glänzenden Niederschlag von chloranilsaurem Baryt. Dieser ist in siedendem Wasser fast ganz unlöslich, beim Erhitzen nimmt das krystallinische Ansehen desselben zu. Essigsaures Bleioxyd giebt einen braunen, schwefelsaures Kupferoxyd einen grünlich braunen Niederschlag, Quecksilberchlorid bewirkt keine Veränderung, salpetersaures Quecksilberoxydul aber giebt einen gelbbraunen Niederschlag. Salpetersaures Eisenoxyd giebt eine schwärzliche Trübung. Eisenoxydul-, Nickeloxyd- und Kobaltoxydsalze bewirken keine Fällung.

Um für die oben aufgestellte Ansicht, nach welcher man die Chloranilsäure als das Oxyd, das Chloranil aber als das Chlorür eines zusammengesetzten Radicals $C_6\ Cl_2\ O_2$ betrachten kann, weitere Belege zu erhalten, suchte Erdmann noch andere Verbindungen dieses hypothetischen Radicals hervorzubringen. Seine Versuche hatten jedoch nicht den erwünschten Erfolg. Jod- und Bromkalium mit Chloranil und Wasser gekocht, gaben keine Einwirkung. Eben so wenig gelang es, eine Cyanverbindung durch Erhitzen von Chloranil mit Cyanquecksilber zu erhalten; das Chloranil sublimirt aus dem Gemenge, ehe das Cyanquecksilber darauf einwirkt. Am entscheidensten würde die Hervorbringung eines Schwefelchlorindyls gewesen seyn. Das Chloranil löst sich in einfach Schwefelkalium beim Erwärmen auf, der gelbe Niederschlag, den Säuren aus dieser Lösung fällen, war indessen nicht das gesuchte Schwefelchlorindyl $C_6\ Cl_2\ O_2\ S$, wovon sich Erdmann durch Bestimmung des Schwefelgehaltes überzeugte.

Chloranilammon.

Wird die so eben beschriebene freie Chloranilsäure in erwärmtem Ammoniak aufgelöst, so krystallisirt beim Erkalten der Lösung ein Ammoniaksalz, welches im Aeufseren, sowie in

seinem übrigen Verhalten, dem Kalisalz sehr ähnlich, nur von etwas dunklerer Farbe als jenes ist. Es löst sich in Wasser mit purpurrother Farbe auf. Versetzt man die Lösung mit Salzsäure, so wird sie sogleich röthlich gelb, und es scheidet sich krystallisirte Chloranilsäure daraus ab. Dieses Salz ist ohne Zweifel neutrales chloranilsaures Ammoniumoxyd nach der Formel C_6 Cl_2 O_3, N_2 H_8 O zusammengesetzt.

Ganz von diesem Ammoniaksalz verschieden ist das Product, welches durch directe Einwirkung des Ammoniaks auf Chloranil erhalten wird, und welches Erdmann mit Beziehung auf seine Zusammensetzung *Chloranilammon* genannt hat.

Erwärmt man Chloranil mit wässerigem Ammoniak, so löst sich dasselbe langsam, ohne Gasentwickelung, zu einer tief blutrothen Flüssigkeit auf, aus welcher beim Erkalten oder nach vorsichtigem Abdampfen kleine flache Nadeln von kastanienbrauner Farbe und ziemlich starkem Glanze anschiefsen. War die Auflösung sehr concentrirt, so erstarrt sie beim Erkalten ganz zu einem verworrenen Gewebe dieser Krystalle, von dem die Mutterlauge sich leicht durch Fliefspapier entfernen läfst. Diese Krystalle sind das Chloranilammon.

Erdmann fand für die Zusammensetzung der krystallisirten Verbindung die Formel C_6 Cl_2 O_3, N_2 H_6 + 4 Aq. Diese 4 Atome Wasser entweichen bei 120°.

Hiernach enthält das Chloranilammon die Elemente von 1 At. wasserfreier Chloranilsäure und 1 At. wasserfreiem Ammoniak C_6 Cl_2 O_3 + N_2 H_6. Der Wassergehalt des krystallisirten Chloranilammons beträgt zwischen 4 At. (24,1 Procent) und 5 At. (28 Procent); da die Verbindung vor dem Trocknen nicht von der hygroskopischen Feuchtigkeit befreit worden war und ihr vielleicht noch Spuren der Mutterlauge anhingen, so verdient die Annahme von 4 At. Wasser unstreitig den Vorzug.

Sowohl aus der Zusammensetzung, als aus dem Verhalten des Chloranilammons geht hervor, dafs dasselbe nicht als ein

Ammoniaksalz im gewöhnlichen Sinne betrachtet werden kann; es verhält sich zum chloranilsaurem Ammoniak, wie das von H. Rose entdeckte Sulphat-Ammon zum schwefelsauren Ammoniak. Das Chloranilammon bietet, als das erste Beispiel der Verbindung einer wasserfreien organischen Säure mit wasserfreiem Ammoniak, ein besonderes Interesse dar.

Das Chloranilammon löst sich in Wasser, reichlicher in der Wärme als in der Kälte, mit purpurrother Farbe auf. In einer kalten verdünnten Lösung wird durch Säuren weder ein Niederschlag, noch eine merkliche Veränderung der Farbe hervorgebracht, wodurch sie sich auf das Bestimmteste von einer Auflösung des chloranilsauren Ammoniaks unterscheidet. Ich werde sogleich auf die Veränderungen zurückkommen, welche das Chloranilammon durch die Einwirkung der Säuren bei höherer Temperatur erleidet.

Kali zersetzt die Verbindung langsam und bildet chloranilsaures Kali, das sich allmälig in Krystallen ausscheidet. In sehr niedriger Temperatur bemerkt man beim Zusammenbringen der Lösung mit Kali keinen Ammoniakgeruch und die Flüssigkeit verändert ihr Ansehen nicht; allein nach einigen Stunden zeigen die entstandenen Krystalle von chloranilsaurem Kali die erfolgte Zersetzung an.

Die Lösung des Chloranilammons giebt mit mehreren Metallsalzen Niederschläge, welche zum Theil denen, die das chloranilsaure Kali giebt, ähnlich, aber von demselben doch wesentlich verschieden sind. Sie kommen ganz mit denen überein, welche die Verbindung liefert, die ich im Folgenden unter dem Namen Chloranilam beschreiben werde.

Auf einem Platinbleche erhitzt, stöfst das Chloranilammon einen purpurrothen Rauch aus und hinterläfst eine sehr schwer verbrennliche Kohle. In einem Röhrchen erhitzt, giebt es anfangs eine Spur eines violetten Sublimats, dann einen weifsen Beschlag, das meiste bräunt sich und verkohlt.

Chloranilam.

Verdünnte Auflösungen des Chloranilammons erleiden, wie ich angegeben habe, durch Zusatz von Säuren, wenn dieselben nicht, wie die Salpetersäure, zerstörend wirken, keine sichtbare Veränderung. Salpetersäure färbt die Lösung gelbroth, scheidet aber nichts daraus ab. Essigsäure ist auf eine kalt gesättigte Lösung ohne alle Wirkung. Vermischt man aber eine gesättigte Lösung von Chloranilammon mit Salzsäure oder Schwefelsäure, so nimmt sie eine mehr in's Violette gehende Farbe an, was man besonders beim unmittelbaren Uebersättigen einer Auflösung von Chloranil in Ammoniak bemerkt, und nach dem Erkalten findet man in der Lösung tiefschwarze Nadeln von ausgezeichnetem Demantglanze angeschossen, die oft eine Länge von mehreren Zollen erreichen. Diese sind das *Chloranilam.*

Durch fortgesetztes Sieden mit Säuren wird das Chloranilam unter Abscheidung eines braunen Pulvers zersetzt. Um die Bildung dieses Pulvers bei der Darstellung des Chloranilams zu verhindern, mufs man sorgfältig jede Erhitzung vermeiden. Nach Entfernung der Säure kann man die Lösung des Chloranilams ungestraft zum Sieden erhitzen.

Zerrieben, erscheint das Chloranilam als ein dunkelviolettes Pulver, das beim Erhitzen bis 100°, unter Verlust von Wasser, heller wird. In einem Röhrchen über einer Spirituslampe erhitzt, sublimirt ein kleiner Theil des Chloranilams scheinbar unzersetzt, bei stärkerem Erhitzen entwickelt sich daraus ein gelber und brauner, sauer reagirender Dampf, und es bleibt endlich eine röthliche Masse zurück. In Wasser und Alkohol löst sich das Chloranilam mit violetter Farbe auf, und zwar reichlicher in der Wärme als in der Kälte.

Das Chloranilam besitzt nach Erdmann die folgende Zusammensetzung: C_{12} Cl_4 H_6 N_2 O_6.

Die Bildung dieses Körpers würde hiernach erfolgen durch

Hinzuziehung der Elemente von 1 Aeq. Ammoniak zu 2 Aeq. Chloranilammon.

$$2\,\underbrace{(C_6\,Cl_2\,O_8,\,N_2\,H_6)}_{\text{Chloranilammon.}} + N_2\,H_6 = \underbrace{C_{12}\,Cl_4\,H_6\,N_2\,O_6}_{\text{Chloranilam.}}.$$

Die Verbindung enthält 5 Atome Wasser.

Die wässerige Auflösung des Chloranilams giebt mit mehreren Metallsalzen Niederschläge, welche denen des chloranilsauren Kalis ähnlich sind, sich aber in mehrfacher Beziehung verschieden von diesen zeigen. Dagegen stimmen sie in allen Eigenschaften genau mit denen überein, welche das Chloranilammon unter gleichen Umständen giebt. Erdmann hat sich mit dem Studium des Silberniederschlages beschäftigt, ist aber bis jetzt nicht zu einer bestimmten Ansicht über die Natur dieser Verbindungen gelangt.

Zu den interessantesten Verhältnissen des Chloranilammons und des Chloranilams gehört das Verhalten derselben zu den Alkalien und Säuren. Es wurde bereits angeführt, dafs Chloranilammon mit Kali behandelt, chloranilsaures Kali giebt. Dasselbe Verhalten zeigt das Chloranilam. Versetzt man eine kalte Lösung mit Kali, so entwickelt sich zwar nur ein sehr schwacher Ammoniakgeruch und bei 0° ist dieser gar nicht wahrnehmbar, aber nach längerem Stehen bilden sich in der Flüssigkeit Krystalle von chloranilsaurem Kali. Dieser Umstand könnte als ein Beweis betrachtet werden, dafs Chloranilammon und Chloranilam wirklich fertig gebildetes Ammoniak enthalten; indessen widerspricht dieser Annahme die Schwierigkeit, mit welcher die Zersetzung beider Verbindungen durch Säuren erfolgt. Salzsäure und Schwefelsäure in der Kälte mit einer Auflösung von Chloranilam zusammengebracht, bringen keine sichtbare Veränderung hervor. Selbst bei gelindem Erwärmen und nach langem Stehen behält die Flüssigkeit ihre violette Farbe und Durchsichtigkeit. Erhitzt man dagegen die starkangesäuerte Flüssigkeit bis zum

Sieden, so verliert sie allmälig ihre schöne Farbe und nimmt nach und nach eine helle, gelbrothe Farbe an, worauf sich je nach der Concentration der Flüssigkeit, entweder schon während des Siedens oder erst nach dem Erkalten, Krystallschuppen von Chloranilsäure ausscheiden. Die Zerlegung des Chloranilams durch Säuren erfolgt um so leichter, je stärker die Säure ist.

Ganz dieselben Erscheinungen, wie das Chloranilam, liefert auch das Chloranilammon mit Säuren.

Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin.

Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin erhält man nach Laurent verschiedene Verbindungen, je nach der Concentration des Ammoniaks und je nach dem Lösungsmittel des Isatins. Alle diese Verbindungen betrachtet Laurent als Isatin, in welchem 1 oder 2 Aeq. Sauerstoff durch 1 oder 2 Aeq. Amid oder Imid NH = Im desselben hypothetischen Körpers vertreten sind, welcher nach ihm in dem Benzimid und Phtalimid enthalten ist. Das Nomenclaturprincip ist schon oben angedeutet worden. Die Vocale wechseln mit der steigenden Anzahl durch Amid oder Imid vertretenen Sauerstoffaequivalente.

Imésatin.

Um diese Verbindung darzustellen, löst man Isatin in siedendem, absoluten Alkohol, man fügt sogar einen kleinen Ueberschufs gepulverten Isatins hinzu. Durch diese Auflösung leitet man einen Strom trocknen Ammoniaks, indem man das Feuer entfernt, sobald die ersten Gasblasen durch die Flüssigkeit streichen. Das Ammoniak wird rasch absorbirt, und das überschüssige Isatin löst sich schnell auf. Sobald die Flüssigkeit kein Ammoniak mehr verschluckt, überläfst man sie 12 — 24 Stunden sich selbst. Es setzen sich schöne braungelbe Krystalle ab, welche möglicher Weise mit einer andern pulverförmigen Substanz gemengt seyn können, welche in gelben glänzenden, mikroskopi-

schen Blättchen krystallisirt. Man mufs daher die Flüssigkeit abgiefsen, sobald sich eine hinlängliche Menge der grofsen Krystalle gebildet hat. Im Falle man ein Gemenge erhält, kann man das Imésatin, aus welchem die grofsen Krystalle bestehen, durch siedenden Alkohol trennen. Das Imésatin, obgleich es sich zuerst absetzt, löst sich viel leichter als die Blättchen. Auch durch Aufschütteln mit Alkohol, worin die Blättchen suspendirt bleiben, kann man das Imésatin reinigen.

Das Imésatin besitzt eine tiefgelbe Farbe, ist geruchlos und unlöslich in Wasser, in siedendem Alkohol ist es leicht, in Aether nur schwierig löslich; es bildet grade Prismen mit rectangulärer Basis.

Beim Erhitzen schmilzt es, bläht sich auf und zersetzt sich gleichzeitig. Es entwickelt sich Ammoniak, in dem Hals der Retorte setzen sich weifse, quadratische Lamellen ab, in der Retorte selbst findet man eine braunrothe, zum Theil krystallisirte Materie; es bleibt eine grofse Menge Kohle zurück.

Beim Erhitzen mit ein wenig Alkohol und Salzsäure, löst es sich mit Leichtigkeit. Beim Abkühlen setzen sich Krystalle von Isatin ab, und die Flüssigkeit liefert beim Abdampfen Salmiak. Kali löst das Isatin mit rothbrauner Farbe, beim Sieden entwickelt sich Ammoniak; sättigt man das Kali nunmehr mit einer Säure, so wird Isatin ausgeschieden.

Die Formel des Imésatins ist:

$$C_{16}\ H_{12}\ N_4\ O_2 = C_{16}\ H_{10}\ N_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Im_2 \end{matrix} \right.$$

Folgende Gleichung erklärt die Bildung des Imésatins:

$$\underbrace{C_{16}\ H_{10}\ N_2\ O_4}_{\text{Isatin.}} + N_2\ H_6 = \underbrace{C_{16}\ H_{10}\ N_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Im_2 \end{matrix} \right\}}_{\text{Imésatin.}} + 2\ H_2\ O.$$

Imasatin.

Wenn man in eine Auflösung von Isatin in gewöhnlichem Weingeist, die selbst einen Ueberschufs von Isatin enthält, Ammoniakflüssigkeit giefst, so nimmt die Mischung eine tiefcarminrothe Farbe an. Es scheint sich isatinsaures Ammoniak zu bilden, denn das überschüssige Isatin löst sich auf und schlägt sich, wenn man das Alkali durch eine Säure neutralisirt, unter derselben Form wieder nieder. Ueberläfst man dagegen die ammoniakalische Auflösung bei 40 — 50° sich selbst, so bildet sich allmälig nach Verlauf einiger Tage ein grauer, krystallinischer Absatz, oder braune, abgerundete Körner.

Dieselbe Verbindung kann auch durch Kochen der ammoniakalischen Lösung erhalten werden; sie erscheint sehr bald in Gestalt eines braunen, weichen Absatzes, welcher jedoch noch einer Reinigung bedarf. Zu dem Ende löst man ihn mit Hülfe der Wärme in der möglichst kleinen Menge Kali, filtrirt, wenn's nöthig ist, erwärmt von Neuem und neutralisirt die noch warme Flüssigkeit mittelst Chlorwasserstoffsäure. Beim Abkühlen setzen sich krystallinische Körner von Imasatin ab. Man wascht sie zuerst mit etwas Alkohol, alsdann, um das Chlorkalium zu entfernen, mit Wasser.

Das Imasatin besitzt eine graugelbe Farbe, nicht selten mit einem Stich in's Braune oder Grünliche, was indessen der Gegenwart fremder Stoffe zugeschrieben werden mufs. Es krystallisirt bisweilen in körnigen Lamellen, bisweilen in kleinen, strahligen Kugeln von dunklerer Farbe. Es ist unlöslich in Wasser und Aether. Siedender Alkohol löst nur sehr wenig davon auf.

Durch die Wärme zersetzt es sich in dem Augenblicke, wo es anfängt zu schmelzen. Es entwickelt Ammoniak, begleitet von einem eigenthümlichen Fäulnifsgeruch. Es sublimirt eine weifse Materie, in sehr spitzen Rhomben krystallisirend, die sich dergestalt verlängern, dafs sie als Nadeln erscheinen. In der Retorte bleibt eine grofse Menge Kohle zurück.

Das Imasatin wird durch siedende Salzsäure nicht zersetzt, concentrirte Schwefelsäure löst es auf; Wasser erzeugt in dieser Lösung einen weifsen, gelatinösen Niederschlag. Läfst man sie dagegen an der Luft stehen, so absorbirt die Schwefelsäure Feuchtigkeit und setzt strahlige, abgerundete Körner ab, welche unverändertes Imasatin zu seyn scheinen.

Kalilauge löst es mit brauner Farbe; verdünnt man die Auflösung und neutralisirt mit einer Säure, so entsteht ein weifslicher, gelatinöser Niederschlag. Von Brom und siedender Salpetersäure wird es ebenfalls zersetzt.

Nach Laurents Analyse hat das Imasatin folgende Zusammensetzung:

$$C_{16}\ H_{11}\ N_3\ O_3 = C_{16}\ H_{10}\ N_2 \left\{ \begin{matrix} O_3 \\ 1\,m. \end{matrix} \right.$$

Folgende Gleichung veranschaulicht die Bildung dieses Körpers:

$$\underbrace{C_{16}\ H_{10}\ N_2\ O_4}_{\text{Isatin.}} + N\ H_3 = \underbrace{C_{16}\ H_{10}\ N_2 \left\{ \begin{matrix} O_3 \\ N\,H \end{matrix} \right\}}_{\text{Imasatin.}} + H_2\,O.$$

Amasatin.

Durch die Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit mit oder ohne Alkohol auf Isatin, unter Mitwirkung einer mäfsigen Wärme während mehrerer Stunden, bilden sich aufser Imasatin, welches zu Boden fällt, zwei andere Verbindungen, welche in Auflösung bleiben, Amasatin und Imasatinsäure. Man trennt sie auf folgende Weise: Nachdem man das Imasatin abfiltrirt hat, verdampft man die Auflösung, um das Ammoniak und den Alkohol zu entfernen; hierbei setzt sich noch eine Quantität Imasatin ab, begleitet von einer gelben Materie, welche Amasatin enthalten kann. Man setzt Wasser zu, filtrirt, um diesen Absatz zu entfernen und concentrirt die Flüssigkeit von neuem, um sie

alsdann durch eine möglichst kleine Menge Chlorwasserstoffsäure zu zersetzen. Diese erzeugt alsbald einen reichlichen, orangerothen Niederschlag, welcher ein Gemenge von rother Imasatinsäure und von gelbem Amasatin ist. Man wirft diesen Niederschlag, welcher häufig auch Isatin enthält, auf einen Filter und wascht Anfangs mit etwas Wasser, alsdann mit einer sehr kleinen Menge verdünnten Ammoniaks. Diefs Alkali löst die Imasatinsäure; der auf dem Filter zurückbleibende Niederschlag nimmt alsbald eine schöne, gelbe Farbe an. Enthält er Isatin, so kocht man ihn mit Alkohol aus, welcher das Amasatin ungelöst läfst.

Dieser Körper ist von schöner, gelber Farbe, pulverförmig, geruchlos, geschmacklos. Durch die Wärme zersetzt er sich in demselben Augenblicke, in welchem er in's Schmelzen geräth. Es entwickelt sich zuerst Wasser, dann Ammoniak. Unterbricht man hier die Operation, so löst sich der Rückstand vollständig in Kali. Bei fortgesetztem Erhitzen aber entwickelt sich eine dicke, theilweise krystallinische Materie, es bleibt eine grofse Menge Kohle zurück.

Das Amasatin ist beinah unlöslich in Aether. Diese Eigenschaft kann ebenfalls zur Trennung von der Imasatinsäure angewendet werden, welche darin in hohem Grade löslich ist. Alkohol löst es nur wenig. Schwefelsäure schon in der Kälte mit schöner, violetter Farbe; es bildet sich wahrscheinlich Imasatinsäure. Chlorwasserstoffsäure löst es ebenfalls sehr leicht mit derselben violetten Farbe und verwandelt es in Imasatinsäure. Aus diesem Grunde mufs man bei der Fällung des Imasatins und der Imasatinsäure aus ihrer amoniakalischen Lösung einen Ueberschufs von Salzsäure vermeiden, welcher das Amasatin in Imasatinsäure verwandeln würde. Salpetersäure löst es augenblicklich schon in der Kälte, es entsteht ebenfalls die violette Färbung, welche jedoch, besonders beim Sieden, schnell in Gelb übergeht. Aus der Lösung wird durch Wasser eine gelbe,

flockige Materie gefällt. Das Amasatin ist unlöslich in Wasser. Durch anhaltendes Sieden jedoch löst es sich unter schwacher Ammoniakentwickelung; beim Abdampfen erhält man eine gelbe, krystallinische Materie, welche imasatinsaures Ammoniak ist, begleitet von ein wenig Imasatinsäure. Kali zersetzt das Imasatin schon in der Kälte, es entwickelt sich Ammoniak, und beim Sieden erhält man imasatinsaures Kali.

Nach Laurent's Analyse hat das Amasatin folgende Zusammensetzung:

$$C_{16}\,H_{14}\,N_4\,O_3 = C_{16}\,H_{10}\,N_2 \left\{ \begin{matrix} O_3 \\ Am. \end{matrix} \right.$$

und seine Bildung veranschaulicht sich durch folgende Gleichung:

$$\underbrace{C_{16}\,H_{10}\,N_2\,O_4}_{\text{Isatin.}} + N_2\,H_6 = \underbrace{C_{16}\,H_{10}\,N_2 \left\{ \begin{matrix} O_3 \\ Am \end{matrix} \right\}}_{\text{Amasatin.}} + H_2\,O.$$

Imasatinsäure.

In dem vorhergehenden Paragraphe wurde bemerkt, dafs das Isatin mit Ammoniakflüssigkeit zum wenigsten drei verschiedene Verbindungen hervorbringt: Imasatin, welches sich zuerst absetzt und ein Gemenge von Amasatin und Imasatinsäure, welche in der ammoniakalischen Lösung bleiben. Man concentrirt diese Lösung und fällt sie mit Chlorwasserstoffsäure; der entstehende Niederschlag ist je nach der Menge der angewendeten Säure Imasatinsäure oder ein Gemenge dieser Säure mit Amasatin. Unter allen Umständen übergiefst man den oranienrothen Niederschlag mit der möglichst kleinen Menge verdünnten Ammoniaks. Imasatinsäure löst sich auf, und es bleibt in der Regel ein Gemenge von Amasatin und Isatin zurück. Die concentrirte, ammoniakalische Lösung wird alsdann mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt. Sogleich oder nach einigen Secunden bildet sich ein lebhaft rother Niederschlag von Imasatinsäure,

den man auf ein Filter wirft und mit wenig Wasser wascht. Zur weiteren Reinigung löst man die Säure in siedendem Alkohol, woraus sie beim Abkühlen und freiwilligem Verdampfen krystallisirt. Sie stellt sehr bestimmte rhomboidale Lamellen dar, von starkem Glanze und ausgezeichneter Schönheit. Ihre Farbe gleicht der des sublimirten, rothen Quecksilberjodids. Die durch freiwilliges Verdunsten erhaltenen Krystalle sind dicker, von hexagonaler Form und haben die Farbe des Rubins.

Die Imasatinsäure ist ein wenig löslich in siedendem Wasser, welches sich dadurch gelb färbt. Gewöhnliche Schwefelsäure löst sie mit violetter Farbe; durch Zusatz einiger Tropfen Wasser färbt sie sich gelb, unter Ausscheidung von Imasatinsäurekrystallen. Ueberläfst man eine Auflösung von Imasatinsäure in verdünnter Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung, so krystallisirt sie in violetten Nadeln. Auch Chlorwasserstoffsäure löst diese Säure mit Leichtigkeit unter Hervorbringung einer violetten Färbung. Die Auflösung setzt ebenfalls violette Krystalle ab, welche bei Berührung mit Wasser roth werden. Salpetersäure löst sie Anfangs unter violetter Färbung; aber beinah auf der Stelle geht diese Farbe in Gelb über. Wenn man nur wenig Salpetersäure zusetzt und nur so lange erwärmt, bis die violette Farbe verschwunden ist, so erhält man beim Abkühlen einen neuen Körper, welcher in gelben, mikroskopischen Nadeln krystallisirt, die unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol sind.

Imasatinsaures Ammoniak giebt keinen Niederschlag mit Baryt-, Kalk- oder Magnesiasalzen. Alaun wird orangegelb gefällt, ebenso essigsaures Bleioxyd. Quecksilberchlorid wird roth niedergeschlagen, salpetersaures Silberoxyd erzeugt eine gelbe Fällung. Das Brom zersetzt die Imasatinsäure; es bildet sich eine gelbe Materie, welche in Alkohol sehr löslich ist, aus welchem sie sich in Gestalt von Warzen absetzt; dieser Körper ist weder Bromisatin, noch Bibromisatin, er löst sich nicht in

aus dieser Lösung braungelbe, abgerundete Körner ab. Gielst man, nachdem diese entfernt worden sind, Wasser in die Flüssigkeit, so entsteht ein blafsrother Niederschlag, welcher mit den Körnern identisch zu seyn scheint. Laurent hat jedoch nur den Niederschlag untersucht. Um ihn zu reinigen, kochte er ihn mit Alkohol, wodurch ein hellrothes Pulver erhalten wurde, welches seiner Analyse zu Folge Imachlorisatinase ist; es besitzt nämlich folgende Zusammensetzung:

$$C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_8 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} N_2 \left\{ \begin{matrix} O_3 \\ Im \end{matrix} \right.$$

und entspricht in jeder Beziehung dem Imasatin.

Imabromisatinèse.

Bringt man siedenden, absoluten Alkohol mit einem Ueberschufs von Bibromisatin zusammen, so löst sich dieses leicht auf, wenn man einen Strom Ammoniakgas hindurch leitet. Beim Abkühlen setzt sich ein Pulver ab, welches aus rothgelben, mikroskopischen Blättchen besteht; später schlägt sich ein rötheres Pulver nieder. Man mufs daher den ersten Absatz möglichst schnell entfernen. Dieser entspricht nicht dem Imésatin oder der Imèchlorisatinase, welche unter denselben Umständen gebildet werden, sondern dem Imasatin.

Alkohol und Aether lösen nur Spuren von diesem Körper auf. Chlorwasserstoffsäure ist ohne Einwirkung. Kali löst ihn ohne Ammoniakentwickelung; beim Sättigen dieser Auflösung mit einer Säure, entsteht ein weifslicher, gelatinöser Niederschlag. Bei Einwirkung der Wärme entwickelt sich eine in Nadeln krystallisirende Materie.

Die Imabromisatinèse besitzt nach Laurent folgende Zusammensetzung:

$$C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_8 \\ Br_4 \end{matrix} \right\} N_2 \left\{ \begin{matrix} O_3 \\ Im. \end{matrix} \right.$$

Producte der fortgesetzten Oxydation des Indigos durch Salpetersäure.

Anilsäure (Indigosäure).

Wenn man verdünnte Salpetersäure längere Zeit auf Indigo einwirken läfst, so bildet sich bekanntlich eine eigenthümliche Säure, welche von Buff Indigosäure genannt worden ist. Man erhält sie nicht selten bei der Darstellung des Isatins, wenn man die Reaction zu weit gehen läfst.

Die Analyse dieser Säure wurde von Buff zu einer Zeit angestellt, in welcher die Apparate zur organischen Analyse noch in hohem Grade unvollkommen waren; bei einer Wiederholung von Buff's Arbeit fand Dumas, dafs die Formel der Indigosäure oder Anilsäure, wie er sie nennt, eine kleine Aenderung erfahren mufste. Nach Dumas Analyse besitzt die bei 170° getrocknete Säure die Zusammensetzung:

$$C_{14}\ H_{10}\ N_2\ O_{10} = C_{14}\ H_8\ N_2\ O_9 + H_2\ O.$$

Diese Analyse ist neuerdings von Marchand*) wiederholt und bestätigt worden. Die krystallisirte Anilsäure ist nach Marchand $C_{14}\ H_8\ N_2\ O_9, H_2O + 2$ aq, welche beiden letzteren Wasseratome bei 150° ausgetrieben werden. Durch längeres Verweilen in einer trockenen Atmosphäre, entweichen sie ebenfalls.

Anilsaures Ammoniak.

Dieses Salz kann leicht in schönen Krystallen erhalten werden, wenn man Anilsäure mit Ammoniak saturirt und die heifsgesättigte Lösung abkühlen oder freiwillig verdunsten läfst. Die Krystalle sind gold- oder orangegelbe Nadeln von sehr constanter Zusammensetzung.

Formel: $C_{14}\ H_8\ N_2\ O_9, N_2\ H_8\ O$ { Dumas. Marchand.

*) Erdmann's Journ. für prakt. Chem. Bd. XXVI. p. 385.

Anilsaures Silberoxyd.

Durch Vermischen des anilsauren Ammoniaks mit salpetersaurem Silberoxyd, erhält man einen dicken, gelben Niederschlag, welcher sich in kochendem Wasser ziemlich leicht löst. Das Salz efflorescirt beim Abdampfen der Auflösung etwas, setzt sich jedoch meist in strohgelben, sternförmig vereinigten Krystallen ab; am Lichte werden sie ohne ihre Zusammensetzung zu ändern braun. Beim Erhitzen detonirt das Salz nicht, sondern wächst baumförmig aus, eine grofse Vegetation von Kohlesilber bildend, welches nachher zu reinem Silber verbrennt.

Formel: $C_{14}\ H_8\ N_2\ O_6,\ AgO$ { Dumas. Marchand.

Anilsaures Bleioxyd.

Wenn man anilsaures Kali in eine heifse Bleilösung giefst, so bildet sich ein sehr voluminöser, krystallinischer Niederschlag von blafsgelber Farbe, welcher sich beim Abkühlen noch beträchtlich vermehrt. Er ist sehr löslich in heifsem Wasser, auch etwas in kaltem. Diefs ist das neutrale Bleisalz, welches nach Buff auf 1 Aeq. Anilsäure 1 Aeq. Bleioxyd und 1 Aeq. Wasser enthält. Es bildet sich auch durch Behandlung von kohlensaurem Bleioxyd mit Anilsäure.

Durch Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit auf das vorhergehende Salz, erhielt Buff ein dunkelgelbes, sehr feines, vollkommen unlösliches Pulver, welches auf 1 Aeq. Anilsäure 2 Aeq. Bleioxyd enthält.

Eine dritte Verbindung endlich ward von Buff dargestellt, indem er neutrales, salpetersaures Bleioxyd in eine siedende Lösung von anilsaurem Kali gofs. Nach einigen Augenblicken erfüllt sich die Flüssigkeit mit sehr feinen Nadeln von tief gelber Farbe, welche unlöslich sind in Wasser. Diefs Salz enthält auf 2 Aeq. Anilsäure 3 Aeq. Bleioxyd.

Anilsaurer Baryt.

Marchand erhielt dieses Salz, indem er kohlensauren Baryt mit Anilsäure kochte. Beim Erkalten der filtrirten Lösung setzt es sich in schönen, glänzenden Nadeln ab, welche büschelförmig vereinigt sind. In kaltem Wasser sind sie schwierig löslich, in Alkohol und Aether gar nicht. Schon bei schwacher Glühhitze zersetzt sich das Salz ohne Detonation.

Formel des bei 200° getrockneten Barytsalzes:

$C_{14}\ H_8\ N_2\ O_9$, $BaO + H_2O$. Marchand.

Das krystallisirte Salz enthält aufserdem noch 4 At. Wasser.

Durch Kochen mit Baryterdehydrat, oder durch anhaltendes Erhitzen, wird ein basisches Salz mit doppelter Menge Basis erhalten. Buff stellte dasselbe Salz durch Behandlung des neutralen Salzes mit Ammoniak dar; es schlägt sich ein hellgelbes, dem chromsauren Bleioxyd sehr ähnliches, in kaltem Wasser schwer, leichter in kochendem Wasser lösliches Pulver nieder. Sowohl Buff's als Marchand's analytische Resultate führen für diese Verbindung zu der Formel:

$C_{14}\ H_8\ N_2\ O_9$, $2\ BaO + 5$ aq.

Anilsaures Kali.

Eine Mischung von Anilsäure mit Kalilösung erstarrt beim Abdampfen zu einer seideglänzenden Masse. Um das Salz rein zu erhalten, mufs es sorgfältig gewaschen und ausgepreſst werden; es hält leicht eine grofse Menge Kali zurück.

Formel: $C_{14}\ H_8\ N_2\ O_9$, KO. Marchand.

Bei der Untersuchung der anilsauren Salze fand Marchand Gelegenheit, die Beobachtung Gerhardt's zu bestätigen *), dafs Anilsäure und Nitrosalicylsäure (erhalten durch gemäfsigte Einwirkung von Salpetersäure auf Salicylsäure oder Salicin) identisch sind.

*) Diese Ann. Bd. XLV. S. 26.

Pikrinsalpetersäure.

Das letzte Product der Einwirkung der Salpetersäure auf Indigo ist Pikrinsalpetersäure (Kohlenstickstoffsäure). Die neue Analyse derselben von Dumas, ist bereits in diesen Annalen Bd. XXXIX. S. 350. mitgetheilt worden. Bei einer Wiederholung von Dumas Versuchen, kam Marchand*) zu denselben Resultaten, welche der französische Chemiker erhalten hat. Diese Untersuchungen stellen somit die Formel:

$$C_{12}\ H_6\ N_6\ O_{14} = C_{12}\ H_4\ N_6\ O_{13} + H_2\ O$$

für die Pikrinsalpetersäure fest.

Pikrinsaures Kali: $C_{12}\ H_4\ N_6\ O_{13}$, KO. Erdmann. Marchand. Dumas fand 1 Aeq. Wasser mehr.

Bei der Analyse des Ammoniaksalzes fand Marchand dieselben Zahlen wie Dumas.

Pikrinsatpetersaurer Baryt: $C_{12}\ H_4\ N_6\ O_{13}$, BaO + 5 aq. Marchand.

Von den 5 Aeq. Krystallwasser werden 4 bei 100°—120° ausgetrieben.

Erhitzt man das neutrale Salz längere Zeit bis auf 350 bis 370°, so wird eine gewisse Menge Säure sublimirt, und beim Wiederauflösen bleibt ein völlig unlösliches, dunkelbraunes Pulver zurück, welches bis zum anfangenden Glühen erhitzt, mit aufserordentlicher Gewalt explodirt. Nach einer Barytbestimmung von Marchand, enthält es auf 1 Aeq. Säure 2 Aeq. Baryt.

Pikrinsalpetersaurer Strontian.

Durch Kochen von kohlensaurem Strontian mit freier Säure dargestellt. Harte, sehr glänzende Krystalle, löslich in Wasser, besonders in siedendem, unlöslich in absolutem Alkohol. Detonirt beim Erhitzen.

---

*) Erdmann's Journ. für prakt. Chem. XXIII. S. 363.

Formel: $C_{12}\ H_4\ N_6\ O_{13}$, $SrO + 5$ aq. Marchand. Liefert beim Erhitzen ein ähnliches basisches Salz, wie die Barytverbindung.

Pikrinsalpetersaurer Kalk.

$C_{12}\ H_4\ N_6\ O_{13}$, $CaO + 5$ aq. Marchand.

Unterscheidet sich von dem Baryt- und Strontiansalz nur durch etwas gröfsere Löslichkeit.

Was nun die Constitution der Pikrinsalpetersäure anlangt, so betrachtet sie Berzelius als eine copulirte Säure, als die Verbindung eines stickstoffhaltigen organischen Radikals mit Salpetersäure, als $2\ N_2\ O_5 + C_{12}\ H_4\ N_2\ O_3$.

Marchand huldigt einer andern Ansicht, welcher wir indessen keineswegs beipflichten können. Er nimmt in dieser Säure einen Kohlenwasserstoff $C_{12}\ H_8$ als Radical an, welcher durch die Einwirkung von Salpetersäure, in ähnlicher Weise in Pikrinsäure übergeführt wird, wie Benzin in Nitrobenzid, mit dem Unterschiede jedoch, dafs während bei der Bildung des Nitrobenzids 1 At. Salpetersäure desoxydirt und 1 At. Wasser gebildet wird, im vorliegenden Falle 2 Aeq. Salpetersäure zerlegt, 2 Aeq. Wasser eliminirt und aufserdem noch 1 Aeq. Salpetersäure unverändert eintritt.

$$C_{12}\ H_8 + 2\,(N_2\ O_5) + N_2\ O_5 = \underbrace{C_{12}H_4 + 2(N_2\ O_4) + N_2\ O_5}_{\text{Pikrinsalpetersäure.}} + 2\,H_2O.$$

Denselben Kohlenwasserstoff nimmt Marchand in dem Krystallin als Radical an. Diefs ist nach seiner Ansicht die Ammoniakverbindung desselben.

Krystallin: $C_{12}\ H_{14}\ N_2 = C_{12}\ H_8 + N_2\ H_6$.

Diese Annahme scheint indessen durchaus unzulässig, wenn man bedenkt, dafs man diese Basis unzersetzt über glühenden Kalk leiten kann.

Viel einfacher ist die Betrachtungsweise Laurent's. Nach diesem Chemiker ist die Pikrinsalpetersäure, wie die in dem Vorhergehenden erwähnte Chlorindoptensäure, ein Abkömmling des Phenylhydrates, aus welchem sie sich auch mit der gröfsten Leichtigkeit darstellen läfst *).

Phenylhydrat $C_{12}\ H_{10}\ O + H_2O$.

Chlorindoptensäure $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl_4 \end{matrix} \right\} O + H_2O$.

Pikrinsalpetersäure $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ 3\ (N_2O_4) \end{matrix} \right\} O + H_2O$.

Pikrinsäure ist demnach Phenylhydrat, in welchem 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Untersalpetersäure vertreten sind.

Einwirkung der Schwefelsäure auf den Indigo.

Indigoschwefelsäure (Acide sulfindylique).

Mit diesem Namen bezeichnete Dumas die blaue Säure, welche man durch Behandlung des Indigo's mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure erhält.

Die Darstellung der Indigoschwefelsäure ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Folgendes ist das von Dumas eingehaltene Verfahren. Vollkommen nach der oben angeführten Methode gereinigter Indigo wurde mit 15 Th. concentrirter Schwefelsäure in einer wohlverschliefsbaren Flasche gemischt und während dreier Tage im Wasserbade einer Temperatur von 50 bis 60° ausgesetzt. Erwärmt man stärker, so entwickelt sich leicht schweflige Säure, der Indigo wird vollständig zersetzt, und es entstehen ohne Zweifel andere Producte. Auf diese Weise wird eine vollkommene Auflösung erhalten; man verdünnt und filtrirt.

Wenn man bei der Darstellung der Indigoschwefelsäure zu wenig Schwefelsäure anwendet, so entsteht eine andere Säure,

*) Diese Ann. Bd. XLIII. S. 219.

welche Dumas Purpurschwefelsäure nennt. Diese Säure wird, wenn sie sich gebildet haben sollte, durch's Filter von der Indigoschwefelsäure geschieden. Man hat jedoch ihre Bildung nicht zu befürchten, wenn man sich streng an die oben angegebenen Verhältnisse hält.

Die klare Indigoschwefelsäurelösung wird nunmehr mit einer concentrirten Auflösung von reinem, essigsaurem Kali versetzt. Es bildet sich sogleich ein Niederschlag von schwefelsaurem Kali und indigoschwefelsaurem Kali, welch' letzteres Salz in einer Auflösung von essigsaurem Kali unlöslich ist. Man wirft den Niederschlag auf einen über Leinwand ausgebreiteten Bogen Papier und läfst die Flüssigkeit während 24 Stunden abtropfen. Die durchlaufende Flüssigkeit mufs klar und fast farblos erscheinen. Der abgetropfte Niederschlag wird von Neuem in einer Auflösung von essigsaurem Kali vertheilt und filtrirt. Auf diese Weise wird alles schwefelsaure Kali, welches sich mit dem indigoschwefelsaurem Salz niedergeschlagen hatte, aufgelöst, aber der Niederschlag bleibt mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali inprägnirt. Man hat daher dieselbe Operation ein drittes, und, wenn sich alsdann noch Schwefelsäure nachweisen läfst, ein viertes Mal zu wiederholen.

Nach der Abscheidung des schwefelsauren Kalis bleibt es noch übrig, das essigsaure Salz zu entfernen, was indessen mit gewöhnlichem Weingeist geschehen kann. Man vertheilt das indigoschwefelsaure Kali in dieser Flüssigkeit, in welcher es unlöslich ist, filtrirt und trocknet den Niederschlag im Wasserbade. Durch sorgfältiges Pulvern und nochmaliges Auswaschen mit Alkohol, bis jede Spur von essigsaurem Kali entfernt ist, erhält man das Salz vollkommen rein. Das Präparat, welches im feuchten Zustande ein sehr beträchtliches Volum besitzt, schrumpft beim Trocknen auf eine bedauerliche Weise zusammen.

Die Analyse des indigoschwefelsauren Kalis führte Dumas zu der Formel: $C_{16}\ H_8\ N_2\ O,\ SO_3 + SO_3,\ KO$.

Die Bildung der Indigoschwefelsäure beruhte hiernach auf einem Austreten der Elemente des Wassers aus dem Indigo, während gleichzeitig 1 Aeq. wasserfreie Schwefelsäure und 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat aufgenommen werden.

Dumas hat auch den indigoschwefelsauren Baryt untersucht. Um dieses Salz darzustellen, löst man das reine Kalisalz in einer grofsen Menge siedenden, destillirten Wassers, versetzt mit einem Ueberschusse von Chlorbarium, filtrirt die Flüssigkeit siedend und wascht mit siedendem Wasser nach. Der Indigoschwefelsaure Baryt, welcher sich bildet, ist in siedendem Wasser ziemlich löslich, so dafs die durchgehende Flüssigkeit stark gefärbt ist. In der Kälte dagegen ist sehr wenig löslich, so dafs die Flüssigkeit nach Verlauf eines Tages förmlich gelatinirt. Man braucht die gallertartige Masse nunmehr nur abzufiltriren.

Das Barytsalz hat nach Dumas die Formel: $C_{16}\ H_8\ N_2\ O,\ SO_3 + SO_3\ BaO$, ist also dem Kalisalz analog zusammengesetzt. Die erhaltenen analytischen Resultate stimmen nicht so befriedigend als beim Kalisalz, was indessen wohl der Schwierigkeit, alles Kali aus dem Barytsalze zu entfernen, zugeschrieben werden kann.

Purpurschwefelsäure.

Diese Säure bildet sich, wenn man auf einen Theil Indigo nur 8 — 10 Th. concentrirter Schwefelsäure einwirken läfst. Man läfst das purpurfarbige Product vollständig abtropfen und wascht alsdann mit Wasser, welches man mittelst einiger Tropfen Chlorwasserstoffsäure angesäuert hat, bis das farblos ablaufende Wasser frei von Schwefelsäure ist. Man hat alsdann den Niederschlag nur noch zu trocknen, was indessen mit Sorgfalt geschehen mufs, da sich unter 180° nicht alles Wasser entfernen läfst, während schon bei 200° Zersetzung eintritt.

Die Analyse dieser Verbindung führte Dumas zu der Formel: $C_{32}\ H_{20}\ N_4\ O_4,\ 2\ SO_3$.

In der Purpurschwefelsäure hat sich also, wie man sieht, das Indigoatom verdoppelt.

Das purpurschwefelsaure Kali erhält man, wenn man Purpurschwefelsäure in Wasser löst und die Flüssigkeit mit essigsaurem Kali versetzt, es schlagen sich purpurne Flocken nieder, welche Anfangs mit einer Auflösung von essigsaurem Kali, alsdann mit Alkohol gewaschen werden können. Die Menge Kali, welche Dumas in diesem Salze fand, entspricht nahezu der Formel: $C_{32}\ H_{20}\ N_4\ O_4\ 2\ SO_3,\ KO$.

Einwirkung des Kalis auf Indigo.

Die Zersetzungen, welche das Indigoblau durch Behandlung mit Kali erleidet, sind in der letzten Zeit von Fritzsche *) einem ausführlichen Studium unterworfen worden. Er erhielt bei dieser Untersuchung unter andern Körpern zwei neue Säuren, von denen er die eine *Chrysanilsäure*, die andere *Anthranilsäure* genannt hat. Die letztere, welche durch die eigenthümliche Spaltung in Kohlensäure und Krystallin, welche sie bei der Einwirkung der Wärme erfährt, besonderes Interesse darbietet, ist von Fritzsche ihrer Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung nach sehr bestimmt charakterisirt worden. Seine Analyse wurde von Liebig **) bestätigt. Weniger glücklich war Fritzsche bei der Bestimmung der Zusammensetzung und des Atomgewichtes der Chrysanilsäure. Seine Analysen gaben einen zwischen 66 und 69 pC. variirenden Kohlenstoffgehalt.

In neuester Zeit hat Fritzsche ***) wieder einige Angaben veröffentlicht über die Darstellung des chrysanilsauren Ammoniaks, sowie über die Zersetzungen, welche die Chrysanil-

*) Diese Annal. Bd. XXXIX. S. 83.

**) Diese Annal. Bd. XXXIX. S. 91.

***) Bull. de St. Péterb. T. I. Nro. 7.

säure bei der Einwirkung verschiedener Reagentien erleidet. Da diese vorläufige Notitz indessen keine Zahlen enthält, so scheint es uns angemessener, die Mittheilung der Resultate bis zur Vollendung der ganzen Untersuchung zu versparen.

Nicht unerwähnt darf jedoch eine Bemerkung bleiben, welche Gerhardt *) bei Gelegenheit einer Discussion mit Laurent über die Dragon- und Anisinreihe ausgesprochen hat. Gerhardt erklärt nämlich an dieser Stelle die Chrysanilsäure Fritzsche's für ein Gemenge von Isatinsäure oder Isatin, mit mehr oder oder weniger reducirtem Indigo. Der Vorgang ist seiner Ansicht nach folgender. Der Sauerstoff des Wassers im Kalihydrat verwandelt einen Theil des Indigo's in Isatin, während der Wasserstoff desselben, statt sich zu entwickeln, eine andere Quantität Indigoblau in weifsen Indigo überführt.

$$\underbrace{3\,C_{16}H_{10}N_2O_2}_{\text{Blauer Indigo.}} + 2\,H_2O = \underbrace{C_{16}H_{10}N_2O_4}_{\text{Isatin.}} + \underbrace{2\,C_{16}H_{12}N_2O_2}_{\text{Weifser Indigo.}}$$

Durch Aufnahme von Wasser geht das Isatin in Isatinsäure über und, versetzt man die Flüssigkeit nunmehr mit einer Säure, so fällt die Substanz, welche Fritzsche mit Chrysanilsäure bezeichnet hat. Erst bei weiterer Einwirkung der Wärme wird von neuem Wasser zersetzt, dessen Wasserstoff sich nunmehr entwickelt, während sich auf der andern Seite Kohlensäure und Anthranilsäure bilden.

Gerhardt führt keine Versuche für seine Behauptungen an. Die Entscheidung der Frage dürfte daher bis zum Erscheinen von Fritzsche's Abhandlung über diesen Gegenstand suspendirt bleiben müssen.

Die Angabe Gerhardt's, dafs sich durch Schmelzen von kleinen Quantitäten Indigos mit festem Kalihydrat Baldriansäure erzeugt, ist bereits in diesen Annalen **) mitgetheilt worden.

*) Revue Quesneville T. X. p. 371.

**) Bd. XL. S. 313.

Es kann hier nicht verschwiegen werden, dafs diese Darstellung verschiedenen Chemikern, welche den Versuch wiederholten, nicht gelingen wollte. Auch in dem Laboratorium zu Giefsen konnte die Baldriansäure auf diese Weise nicht erhalten werden.

Hinsichtlich der Ansichten, welche Berzelius neuerdings über die Constitution des Indigos und seine Zersetzungsproducte aufgestellt hat, verweisen wir auf dessen Jahresbericht XXII. p. 392.

Dr. *A. W. H.*

Destillationsproducte des Drachenbluts.

Glenard und Boudault *) haben der französischen Akademie eine Abhandlung über die Producte der trockenen Destillation des Drachenbluts eingereicht, wovon Folgendes die vorläufig mitgetheilten Resultate sind.

Das Drachenblut schmilzt in der Wärme zuerst und giebt dann eine saure, wässrige, bei ohngefähr 210° destillirende Flüssigkeit; später tritt Zersetzung des Harzes ein. Es entwickelt sich Kohlensäure, Kohlenoxyd, dichte weifse Dämpfe verdichten sich in der Vorlage, wo sich gleichzeitig eine ölartige, rothgefärbte Flüssigkeit condensirt, die ein Gemenge von mehreren, zu verschiedenen Perioden der Zersetzung des Harzes entstandenen Körpern ist. In der Retorte bleibt eine glänzende Kohle. Die erhaltene Flüssigkeit theilt sich in 2 Schichten, deren Scheidung durch Zusatz von Chlorcalcium erleichtert wird.

*) Journ. de Pharm. T. I. p. 274.

Der Destillation unterworfen, liefert die ölartige Flüssigkeit drei verschiedene Körper: 1) ein Oel, welches leichter ist als Wasser und in dem ein harzartiger Körper aufgelöst ist; 2) ein Oel, das schwerer ist als Wasser; 3) Krystalle, die Naphtalin oder ein analoger Körper zu seyn scheinen. In der Retorte bleibt eine schwärzlichrothe, pechartige Masse.

Das leichte Oel wird durch Destillation über Chlorcalcium von dem harzartigen Körper getrennt; es ist ein Kohlenwasserstoff, den G. und B. *Dracyl* nennen; er ist farblos, von benzinartigem Geruch; spec. Gew. = 0,78 bei 22°. Bei — 15° wird er noch nicht fest; er siedet bei 125—127°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen. Die Dampfdichte ist = 3,7, die Formel = $C_{16} H_{10}$.

Von Kalium und Kalihydrat wird dieser Körper nicht zersetzt; er absorbirt Salzsäure und löst sich in der Wärme in Schwefelsäure. Mit Chlor behandelt, entwickelt er Salzsäure, indem sich eine klebrige, chlorhaltige, reizend aromatisch riechende, schwere Verbindung, das *Chlorodracyl* bildet. Letzteres läfst sich nicht destilliren; es hat, mittelst kohlensaurem Gas von dem Chlorüberschufs befreit, die Formel $C_{16} H_6 Cl_4$.

Durch Einwirkung von Salpetersäure entstehen je nach der Menge und Stärke der Säure verschiedene Producte, unter andern ein stickstoffhaltiges, nach bittern Mandeln riechendes Oel das mit einer weingeistigen Kalilösung eine krystallinische Masse liefert, ferner eine in Nadeln krystallisirbare, in kaltem Wasser fast unlösliche stickstoffhaltige Säure, die Nitrodracylsäure, $C_{16} H_6 O_4$, $N_2 O_4$. Die Salze dieser Säure verpuffen beim Erhitzen.

Zersetzungsproducte des Bernsteins in höherer Temperatur.

Pelletier und Walter*) suchten die Natur der gelben wachsartigen Materie, die sich gegen Ende der Destillation des Bernsteins sublimirt, so wie der dabei auftretenden Brenzöle zu bestimmen.

Behandelt man die wachsartige Materie des Bernsteins mit kaltem Aether, so erhält man die schon von Colin und Robiquet beobachtete gelbe, glimmerartige Substanz, während der Aether eine gewisse Menge Oel und braune, bituminöse, dem Pyretin von Berzelius analoge Materie zurückhält. Die glimmerartige Substanz selbst, theilt sich bei heifser Behandlung mit absolutem Alkohol in zwei Producte: wovon das eine, in geringer Menge vorhanden, pulverig, schön gelb, kaum löslich in siedendem Alkohol und Aether ist; das zweite steht im Verhältnifs wie 90 : 10 zum ersten, ist weifs und bildet feine platte Nadeln, die löslicher in Alkohol und Aether sind. Die gelbe Materie schmilzt bei 240°, giebt bei der Analyse 94,4 Kohlenstoff und 5,8 Wasserstoff; sie scheint ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten nach mit Laurent's Chrysen identisch zu seyn.

Die weifse, krystallinische, durch Alkohol von dem Chrysen getrennte Materie, schmilzt bei 160°, verflüchtigt sich grofsentheils bei 300°, löst sich in fetten und flüchtigen Oelen auf, zersetzt sich nicht mit Alkalien und löst sich in heifser Schwefelsäure mit dunkelblauer Färbung auf, indem sie zuletzt verkohlt. Sie enthält 95,6 Kohlenstoff und 5,6 Wasserstoff, wefshalb sie P. und W. für identisch mit dem Idrialin halten.

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. IX. p. 89.

Der zweite Theil der Abhandlung von P. und W. enthält allgemeine Betrachtungen über die Brenzöle, welche sie in zwei Klassen theilen:

Die erste Klasse begreift die durch kalte Schwefelsäure zersetzbaren Brenzöle, die den in den Pflanzen enthaltenen wesentlichen Oelen nahe stehen; zur zweiten Klasse gehören die durch Schwefelsäure in der Kälte nicht veränderlichen Oele, die auch in einer höheren Temperatur, als die vorhergehenden, gebildet werden. Die Brenzöle des Bernsteins gehören hiernach zur ersten Klasse, weil sie von Schwefelsäure in der Kälte sehr lebhaft angegriffen werden und weil das eine noch vor dem Rothglühen der Retorte, das andere in dem Moment übergeht, wo das Dunkelrothglühen gerade beginnt. Beide Oele sind unverseifbar. Das erste nimmt, nach der Behandlung mit trocknem salzsaurem Gas und mit Chlor, eine ziemlich intensive blaue Farbe an, das andere nicht.

Sucht man diese Oele durch Destillation zu rectificiren, so erhält man keine Flüssigkeiten von beständigem Siedpunkt; sie bestehen aus mehreren verschiedenen Oelen. Das erste siedet bei 110° und der Siedpunkt steigt nach und nach über 260°; das zweite fängt bei 240° zu sieden an und seine Temperatur erhöht sich dann bis 300°. P. und W. analysirten diese bei verschiedenem Siedpunkt aufgefangenen Oele, mit folgendem Resultat:

	I. 130—175°.	II. 250—370°.	III. 400°
Kohlenstoff . . .	88,7 —	89,7 —	90,49
Wasserstoff . . .	11,3 —	10,7 —	10,10.

Die Oele (I. u. II. von dem ersten, III. von dem zweiten Oel) wurden zu diesen Analysen vorher über wasserfreie Phosphorsäure destillirt.

Analyse eines fossilen Harzes aus der Umgebung von Bucaramanga, in Südamerica.

Boussingault*), welcher diese Analyse ausführte, erhielt das Harz von Dr. Eloz Valenzuela, welcher es von einer 12 Kilogrm. schweren Masse genommen hatte.

Es kommt in beträchtlicher Menge in einem goldhaltigen Porphyr-Alluvion vor, die zu Giron bei Bucaramanga in der Provinz Soccoro, welche zu Neu-Granada gehört, ausgebeutet wird.

Das Harz ist blafsgelb, durchscheinend, schmilzt leicht und verbrennt mit wenig rufsender Flamme, ohne Rückstand zu lassen. Beim Reiben wird es stark elektrisch; es ist unlöslich in Alkohol, schwillt in Aether auf und wird undurchsichtig. Sein spec. Gew. ist etwas höher, als das des Wassers.

Seinem Ansehen und Verhalten nach steht das Harz von Giron gewissen Varietäten von Bernstein nahe; bei der Destillation liefert es jedoch keine Bernsteinsäure.

Die Analyse gab:

Kohlenstoff	82,7
Wasserstoff	10,8
Sauerstoff	6,5
	100,0.

Analyse des Glycyrrhizins.

A. Vogel**) analysirte das aus seiner Bleiverbindung mittelst Schwefelwasserstoff abgeschiedene Glycyrrhizin. Erstere

*) Ann. de Chim. et de Phys. III. Ser. T. 27. p. 507.

**) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVIII. S. 1.

wurde dargestellt durch Fällen eines Süfsholzwurzelaufgufses mit Bleiessig. Kocht man die mit Schwefelwasserstoff zersetzte Bleiverbindung auf, so läfst sich das Schwefelblei abfiltriren; nach dem Verdampfen des Filtrats bleibt der Zucker in hellgelben Stücken zurück. Die Analyse gab für die bei 100° getrocknete Materie:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	62,801	— 62,322	— 62,449
Wasserstoff	7,621	— 7,638	— 7,667
Sauerstoff	29,578	— 30,040	— 29,884.

In der Bleiverbindung, durch Fällung des reinen Zuckers mit Bleizuckerlösung bereitet, fand V. 41,5 pCt. Bleioxyd. Hiernach berechnet er für die Zusammensetzung des Glycyrrhizins die Formel $C_{16} H_{24} O_6$, welche indessen um ein pCt. Kohlenstoff mehr, nämlich 63,8 pCt., verlangt, als gefunden wurde. Die Verbindung des Glycyrrhizins mit Schwefelsäure enthält nach V. 7,34 pCt. Säure.

Quercin.

Gerber*) hat in der Eichenrinde einen krystallinischen Stoff aufgefunden, dem er obigen Namen gegeben hat.

Die Eichenrinde (vom Stamm oder den gröfseren Aesten) wird mit Wasser, dem 1 pCt. Schwefelsäure zugesetzt worden, ausgekocht, hierauf Kalkmilch so lange hinzugesetzt, bis die Säure entfernt ist und nun so lange eine Auflösung von kohlensaurem Kali hinzugesetzt, als noch ein weifser Niederschlag fällt, der aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Bittererde besteht. Nach dem Filtriren und Verdampfen bis zur Extractconsistenz versetzt man mit Alkohol von 80 pCt., destillirt den

*) Arch. der Pharm. Bd. XXXIV. S. 167.

Weingeist wieder ab, verdampft den Rückstand auf ein geringes Volumen und läfst einige Tage ruhig stehen. Die erhaltenen gelben Krystalle werden nochmals der Krystallisation unterworfen.

Oder man kocht, zur Darstellung des Quercins, Eichenrinde mit Kalkmilch aus und filtrirt heifs. Nach dem Erkalten versetzt man mit kohlensaurem Kali, filtrirt und verdampft. Der sich absetzende Kalk wird nun mit Alkohol von 80 pCt. digerirt und der Alkohol dann auf den extractartigen Rückstand gegossen. Nach dem Abziehen des Weingeistes wird etwas Knochenkohle hinzugesetzt, die Flüssigkeit einige Zeit damit digerirt, filtrirt und zur Krystallisation verdampft.

Das Quercin bildet kleine weifse, geruchlose, bitterschmeckende, in Wasser leichtlösliche Krystalle. Die Auflösung reagirt neutral, in absolutem Alkohol und Aether ist das Quercin unlöslich (?). Concentrirte Schwefelsäure färbt es nach einiger Zeit orangegelb, beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Farbe. Concentrirte Salpetersäure löst das Quercin in der Kälte ohne Farbe auf; beim Kochen fallen gelbe Flocken nieder. Mit Säuren geht es keine Verbindungen ein. Gerber hat nicht angegeben, ob die von ihm entdeckte Substanz ohne Zurücklassung von Asche verbrennt.

Apiin, ein neuer Pflanzenstoff.

Diesen von Braconnot*) entdeckten Körper erhält man nach demselben Chemiker, sehr leicht in reichlicher Menge, wenn man eine hinreichende Menge Petersilie mit Wasser kocht. Die heifs durch Leinwand gegossene Flüssigkeit gesteht sogleich nach,

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. IX. p. 250.

dem Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte, die ganz das Aussehen der Pectinsäure hat und die nur noch mit kaltem Wasser gewaschen zu werden braucht. In diesem Zustand ist das Apiin neutral, geschmack- und geruchlos.

An der Luft trocknet es ohne Veränderung ein; beim Erhitzen schmilzt es, bläht sich auf, schwärzt sich, ohne in kaltem Wasser löslicher zu werden. Behandelt man es, nach diesem Erhitzen, mit kochendem Wasser, so löst sich der nicht verkohlte Antheil auf und erstarrt von Neuem gallertartig; in höherer Temperatur verbrennt es mit Flamme, bei der Destillation liefert es ein saures Product.

Kaltes Wasser ist fast ohne Einwirkung auf das gallertartige Apiin; in kochendem ist es dagegen leicht löslich zu einer gelblichen, klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten oder bei Zusatz von kaltem Wasser sogleich gallertartig erstarrt. Obschon das gallertartige Apiin kaum löslich in kaltem Wasser ist, so theilt es ihm doch eine schwachgelbliche Farbe mit. Diese verdünnte Auflösung trübt sich, wenn sie sich selbst überlassen bleibt.

Das Apiin hat kein auffallendes Verhalten gegen Reagentien, ausgenommen gegen schwefelsaures Eisenoxydul, welches äußerst empfindlich für die Gegenwart des Apiins ist. Löst man dieses in siedendem Wasser und setzt etwas Eisenvitriol zu, so nimmt das Gemenge sogleich eine intensiv blutrothe Farbe an. 0,01 Grm. Apiin in 20 Litre Wasser gelöst, zu welchem man 0,01 Grm. Eisenvitriol gesetzt hatte, ertheilte demselben noch eine röthliche Farbe.

Siedender Alkohol löst das Apiin auf; die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte. Das Apiin, namentlich das gallertartige, ist in Alkalien, selbst den schwächsten, löslich zu gelben Flüssigkeiten, die mittelst Säuren farblos gerinnen. Mit Kalkwasser erhält man eine Auflösung, die zur Trockne verdampft und wieder in Wasser aufgenommen, nochmals eine gelbliche Flüssigkeit liefert, welche durch Säuren gal-

lertartig gerinnt. Mit Bittererde erhält man ein ähnliches Resultat.

Sehr verdünntes wässriges Ammoniak löst diese Substanz mit Leichtigkeit auf; sie bleibt nach dem Verjagen des Ammoniaks durch Wärme rein zurück. Sie ist auch in doppelt kohlensaurem Kali löslich.

Aetzkali scheint bei längerem Kochen nicht auf das Apiin zu wirken, insofern es nachher durch Säuren, wie vorher, gallertartig gefällt wird. Säuren verhalten sich verschieden, denn nach ihrer Einwirkung gesteht es nicht mehr zu einer Gallerte. Setzt man zu einer Auflösung von Apiin in siedendem Wasser etwas Schwefelsäure, so bleibt sie klar; aber einige Minuten im Sieden erhalten, trübt sie sich stark und verwandelt sich in einen gelblichen Brei. Wäscht man diesen Brei auf einem Filter mit kochendem Wasser, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, die beim Sättigen mit Kreide eine geringe Quantität Zucker liefert, der bei der Reaction gebildet wurde. Die auf dem Filter gebliebene Materie ist nach dem Trocknen schwach gelblichweifs und ist fast soviel als das angewandte Apiin.

Sie ist, wie dieses, neutral gegen Pflanzenfarben, unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und kochendem Wasser, und besitzt die anderen Eigenschaften des gelatinirenden Apiins, mit Ausnahme dafs es, aus seinen Auflösungen abgeschieden, keine durchsichtige Gallerte mehr, sondern ein vertheiltes, undurchsichtiges, weifses Sediment bildet. In siedendem Wasser gelöst, erzeugt es übrigens mit etwas Eisenvitriol einen flockigen, blutrothen Niederschlag.

Dieselbe Veränderung des Apiins tritt auch beim Kochen mit Oxalsäure oder beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure ein; man erhält hellgelbe Lösungen, aus denen Wasser ein vertheiltes Sediment abscheidet.

Obschon das Apiin wenig oder keinen Stickstoff zu enthalten scheint, so liefert es doch beim Behandeln mit Salpetersäure

eine grofse Menge blättriger, glänzender Krystalle von Pikrinsäure und nur Spuren von Oxalsäure.

Gallusaufgufs bringt mit gallertartigem durch Wärme liquid gemachten Apiin keine merkliche Veränderung hervor; das Gemenge erstarrt nur beim Erkalten zu einer weifsen, undurchsichtigen Masse, die beim Erwärmen von Neuem flüssig wird.

Leitet man Chlor in das gelatinirende Apiin, so entsteht eine gelbliche, in siedendem Wasser unlösliche, in Alkohol, sowie in schwachen Alkalien unlösliche Materie, die Chlor in Verbindung enthält. Es erzeugt sich aufserdem etwas Kohlenstickstoffsäure.

Das Apiin scheint zu den aus Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzten Stoffen zu gehören und die *Mitte* zwischen Gummi und den Harzen zu halten. Seine Analyse ist noch zu machen.

Das Apiin kommt wahrscheinlich in geringerer oder gröfserer Menge in den Pflanzen der zahlreichen Familie der Umbelliferen vor. In den Selleristengeln und Blättern konnte B. indessen nur wenig und gar keins in dem Körbel finden.

Zuckerartige Substanz auf den Blättern der Linde.

Langlois*) hat die in trocknen Sommermonaten auf der oberen Fläche der Lindenblätter ausschwitzende, süfse Flüssigkeit untersucht. Sie enthält nach ihm Traubenzucker, nicht krystallisirbaren Zucker, Mannit, Schleim, Pflanzeneiweifs, etwas Gerbstoff und Salze mit unorganischen Basen, wie essigsaures Kali und Kalk, schwefelsauren Kalk, Chlorkalium und Chlorcal-

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. VII. p. 348.

cium. — Biot bestätigte durch die optische Untersuchung die Gegenwart der beiden Zuckerarten in obiger Flüssigkeit.

Ueber Cellulose.

Fromberg*) hat in dem Laboratorium von Prof. Mulder eine Revision der Untersuchungen Payen's**) über die Bestandtheile des Gewebes der Pflanzen vorgenommen.

Wir geben hier einen Abrifs der in diesen Annalen noch nicht erschienenen Resultate von Payen und knüpfen die Versuche von Fromberg daran.

Payen fand, bei Wiederholung der Analysen des Eichen- und Birkenholzes, dafs darin der Sauerstoff und Wasserstoff nicht genau in dem Verhältnifs wie im Wasser enthalten seyen; er nahm ferner an, dafs in den Pflanzengeweben ein eigenthümlicher, von ihm *matière incrustante* genannter Stoff enthalten sey, dessen Anwesenheit die Verminderung des Kohlenstoffgehaltes erkläre, wenn man die Pflanzengewebe mit Auflösungsmitteln, namentlich mit Alkalien, behandle. Obige Holzsorten mit starker Salpetersäure von allen löslichen Stoffen befreit, gaben ihm folgende Resultate:

	Vor d. Behandlung.			Nach d. Behandl. mit $N_2 O_5$.
Kohlenstoff . . .	54,44	—	51,35	— 43,85
Wasserstoff . . .	6,24	—	6,25	— 5,86
Sauerstoff . . .	39,32	—	39,50	— 50,28.

Gegen Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. verhält sich nämlich das eigentliche Gewebe der Pflanzen, die Cellulose, nach Payen, ganz indifferent, wie diefs auch Dutrochet angiebt; nach Pelouze wird es indessen in Xyloidin umgewandelt. Payen nahm nun an, dafs der in den Holzzellen schichtenweise

*) Scheikund. Onderzoekingen 2 Deel. S. 36.

**) Annal. des Scienc. naturelles.

abgelagerte Stoff von der eigentlichen Zellenmaterie verschieden sey und leitet daraus die verschiedenen Resultate ab, die man bei der Analyse des Lignins von verschiedenen Holzarten erhielt. Die sogenannte matière incrustante hat nach Payen die Formel $C_{35} H_{48} O_{20}$; sie unterscheidet sich von der Cellulose, insofern sie mit Salpetersäure rothe Dämpfe liefert und durch Schwefel- und Salzsäure stark gefärbt wird. Reine, in starker Schwefelsäure aufgelöste Cellulose verhält sich gegen polarisirtes Licht wie Dextrin. In Markzellen soll wenig oder nichts von der incrustirenden Materie enthalten seyn.

In einer späteren Arbeit theilt Payen die analytischen Resultate mit, die er mit vielen verschiedenen Pflanzen und Pflanzentheilen erhielt, nachdem sie mit schwacher Natronlauge ausgezogen waren. Er analysirte z. B. die Eicheln (ovula) des Mandel-, Birn- und Aepfelbaums und von Helianthus annuus den häutigen Körper aus dem Cambium und das Zellgewebe der Gurke, das Mark des Hollunders und der Aeschijnomene paludosa, die Baumwolle, die Markfasern der Eiche, das innere Gewebe der Blätter von Agave americana, das Skelett eines Wespennestes, das Holz der Coniferen, das isländische Moos, mehrere Conferen, sowie das Inulin.

(Hier mögen einige Analysen Platz finden, welche Dr. A. W. Hofmann im chemischen Laboratorium zu Giefsen mit Leinwand anstellte, welche in starker Salzsäure so lange ausgekocht worden, bis sie zu einem feinen Pulver zerfallen war. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen gaben:

I. 0,8845 Subst. 2,4225 Kohlens. und 0,5215 Wasser
II. 0,773 „ 1,2632 „ „ 0,4607 „

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	I.	II.	Celloluse.
Kohle	44,56	— 43,86	— 44,56
Wasserstoff	6,62	— 6,50	— 6,18
Sauerstoff	48,81	— 49,64	— 49,38
	100,00	— 100,00	— 100,00.)

Das Endresultat von Payen's Untersuchungen ist nun folgendes: Die Cellulose, das Amylum, das Dextrin und die beiden Inuline sind isomer. Das Medullin, das Fungin und Lichenin sind keine besonderen Stoffe, sondern mit der Cellulose identisch; der Kleber bildet kein Gewebe, sondern ist eine, in den Zellen der Samenhülle der Cerealien enthaltene, eigenthümliche Verbindung.

Zur Prüfung einiger Angaben von Payen stellte nun Fromberg folgende Versuche an: Isländisches Moos wurde längere Zeit mit schwacher, ätzender Natronlauge ausgezogen, dann so lange mit Wasser ausgekocht, bis sich die Abkochung durch Jodtinctur nicht mehr blau färbte, und zuletzt mit Alkohol von 30°, mit Aether und mit verdünnter Salzsäure behandelt. Der mit Wasser ausgewaschene Rest wurde der Analyse unterworfen (I). Zu der Analyse II wurde der Stoff noch einmal mit Natronlauge, verdünnter Salzsäure, Aether und Alkohol behandelt. Sie gaben:

	I.		II.
Kohlenstoff	46,68	—	45,85
Wasserstoff	6,18	—	6,22
Sauerstoff	47,17	—	47,93.

Getrockneter Agaricus albus wurde mit Wasser ausgekocht, bis Jod keine Reaction mehr zeigte, dann mit Natronlauge warm behandelt, bis Salzsäure aus dem Filtrat nichts mehr fällte. Nach dem Waschen mit Wasser wurde die Masse mit Alkohol von 30°, mit Aether und verdünnter Salzsäure, wie vorher behandelt. Zwei Analysen gaben:

	I.		II.
Kohlenstoff	45,47	—	45,28
Wasserstoff	6,29	—	6,27
Sauerstoff	48,14	—	48,45.

Nach Wiederholung obiger Behandlung wurden folgende Zahlen erhalten:

	I.		II.		III.
Kohlenstoff	43,77	—	44,09	—	43,95
Wasserstoff	5,90	—	6,25	—	6,21
Sauerstoff	50,33	—	49,66	—	49,84.

Rüben, Kohl etc. gaben bei gleicher Behandlung ganz ähnliche Resultate, die im Allgemeinen mit den von Payen erhaltenen übereinkommen. Fromberg ist indessen, und mit Recht, nicht einverstanden mit allen Folgerungen Payen's, da es in Bezug auf die Zusammensetzung dieser Körper bestimmt nachgewiesen ist, dafs Inulin die Elemente von ½ At. Wasser mehr enthält, als das Amylum.

Untersuchung der Samen von Phytelephas makrocarpa und mikrocarpa.

v. Baumhauer*) hat die seit einiger Zeit aus Peru in den europäischen Handel gebrachten Samen obiger, den Palmen nahestehenden Bäume einer chemischen Untersuchung unterworfen. Ihrer Härte und schneeweifsen Farbe wegen, die ihre Anwendung zu verschiedenen Dreherarbeiten gestattet, hat man diesem Samen den Namen *vegetabilisches Elfenbein* gegeben. Im unreifen Zustande werden sie, nach Ruiz und Pavon, von den Peruanern gegessen. Die saftigen Steinfrüchte stehen gedrängt auf einem gemeinschaftlichen Fruchtstiel; sie sind eckig, viersamig, jeder Same mit hornartigem Albuman, dem Perispermium, umgeben. Die Wände der Zellen bestehen aus harten Schalen, die meist den im Handel vorkommenden Früchten noch anhängen.

Schon Payen **) hat, bei Gelegenheit seiner Arbeiten über die Cellulose, die Samenhülle des Phytelephas, nach der Behandlung mit Aether, Alkohol, Ammoniak, Essigsäure und Wasser analysirt und nachstehende Zusammensetzung gefunden:

*) Scheikund. Onderzoeking. Deel II. S. 62.
**) Annal. de Scienc. natur. T. XL.

Kohlenstoff	44,14
Wasserstoff	6,30
Sauerstoff	49,56

Er giebt ferner an, dafs sie mittelst Schwefelsäure in Dextrin und durch Salpetersäure ohne Färbung in Xyloidin übergeführt werde, wonach sie also aus reiner Cellulose bestehe, die nur einige Spuren Kieselerde enthalte.

v. Baumhauer schliefst aus seinen Versuchen, dafs das Perispermium der obigen Nüsse, nicht, wie Payen meint, reine Cellulose sey, gemengt mit Eiweifs, zwei stickstoffhaltigen Körpern, zwei fetten Materien, Kieselerde und Salzen, sondern dafs darin noch ein Stoff abgelagert sey, der eine von der der Cellulose etwas verschiedene Zusammensetzung habe. Er verfuhr bei der Untersuchung ähnlich wie Payen. Die Samenhülle wurde mittelst einer Feile von der braunen Rinde befreit, dann durch eine feinere Feile und Absieben gepulvert, mit Aether Alkohol und kochendem Wasser ausgezogen. Das rückständige, stickstoff- und aschenfreie Pulver gab bei 3 Analysen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	44,28	44,44	44,39
Wasserstoff	6,32	6,13	6,22
Sauerstoff	49,40	49,43	49,39.

Es wurde nun wiederholt mit starker Essigsäure ausgekocht, mit heifsem Wasser und Alkohol gewaschen, bei 140 bis 150° getrocknet und wieder analysirt. Es gab:

Kohlenstoff	43,57
Wasserstoff	6,27
Sauerstoff	50,16.

Das der vorstehenden Behandlung unterworfene Pulver gab nun an Ammoniak eine braune, durch Bleizucker fällbare Materie ab; der Rückstand war nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser, Essigsäure und Alkohol gelb gefärbt. Er wurde bei 140 bis 150° C. getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt (I). Zwei andere Portionen wurden längere Zeit mit verdünnter Natron-

lauge behandelt, und dann nach dem Waschen u. s. w. ebenfalls analysirt (II, III). Sie gaben:

	I.		II.		III.
Kohlenstoff	43,65	—	45,73	—	45,59
Wasserstoff	6,31	—	6,32	—	6,57
Sauertsoff	50,04	—	57,95	—	47,84.

Aus der braunen Natronlösung werden durch Essigsäure, nach theilweisem Verdampfen, braune Flocken gefällt; durch Ammoniak und Bleizucker entsteht in der Auflöfsung ein weifsgelber Niederschlag.

v. Baumhauer behandelte nun, zur Trennung der beiden Stoffe, das Pulver der Samenhülle in verschiedenen Gefäfsen mehrere Tage lang mit concentrirter, kalter Kalilauge; nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das Pulver abfiltrirt, mit heifsem Wasser gewaschen und die ganze Operation so oft wiederholt, bis durch Kali nichts mehr ausgezogen wurde. Der Rückstand wurde endlich mit starker Essigsäure, mit Alkohol und Aether heifs ausgezogen.

Den aufgelösten Bestandtheil erhält man durch Sättigen der alkoholischen Lösung mit Essigsäure, Waschen mit kaltem Wasser und Behandeln mit heifser Essigsäure, Alkohol und Aether. Bei der Behandlung mit starker Kalilauge in der Kälte findet keine Zersetzung statt, insofern das rückständige Pulver, so wie der aufgelöste Bestandtheil schneeweifs erhalten werden. Das Pulver, welches nach Behandlung der Samenhülle von Phytelephas zurückbleibt, hat, nach v. B., bei 150° getrocknet, nachstehende Zusammensetzung:

	gefund.		At.		berechn.
Kohlenstoff	43,63	—	24	—	43,71
Wasserstoff	6,30	—	42	—	6,24
Sauerstoff	50,07	—	21	—	50,05.

Der in Kali lösliche Bestandtheil, welchen v. B. in einer späteren Arbeit näher zu untersuchen verspricht, ist wie die

Stärke zusammengesetzt, von der er indessen, ebenso wie von dem Inulin, im Verhalten abweicht. Durch Zersetzung des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff, Abdampfen und Waschen des Rückstandes mit obigen Lösungsmitteln, erhält man ihn ebenfalls rein.

Untersuchung der Galläpfel;

Guibourt *) hat eine ausführliche Analyse der Galläpfel mitgetheilt, wovon Folgendes die Hauptresultate sind:

Die Galläpfel enthalten annähernd in 100 Th.:

Gerbsäure	65.
Gallussäure	2.
Ellagsäure Luteogallussäure }	2.
Chlorophyll und flüchtiges Oel .	0,7.
Brauner Extractivstoff	2,5.
Gummi	2,5.
Stärkmehl	2.
Holzfaser	10,5.
Nichtkrystallisirbarer Zucker Albumin Schwefelsaures Kali Chlorkalium Gallussaures Kali „ Kalk Oxalsaurer Kalk Phosphorsaurer Kalk } .	1,3.
Wasser	11,5.
	100,0.

*) Revue scientif. T. XIII. S. 32.

Die Luteogallussäure, oder das *gelbfärbende Princip* der Galläpfel ist ein fast steter Begleiter der Gerbsäure und namentlich der Ellagsäure, mit welcher sie die Unlöslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether theilt. Man trennt sie von der Ellagsäure, indem man das Gemenge beider in Aetzkali löst, und die Flüssigkeit der Luft aussetzt. In dem Grade als das überschüssige Kali Kohlensäure anzieht, schlägt sich ellagsaures Kali nieder, während die Luteogallussäure aufgelöst bleibt. Wenn der Niederschlag nicht mehr zunimmt; filtrirt man die Flüssigkeit und setzt Salzsäure zu, wo die Luteogallussäure niederfällt.

G. glaubt, dafs die Gallussäure, die Ellagsäure und die Luteogallussäure fertig gebildet in den Galläpfeln vorhanden seyen, ebenso wie die braune extractive Materie und der Zucker. Er läugnet damit nicht, dafs diese Materien nicht durch Zersetzung der Gerbsäure entstehen, oder sich durch die verschiedenen Behandlungen der Galläpfel bilden könnten; er meint nur, dafs diese Umwandlung nur unter dem Einflusse des Vegetationsactes vor sich gehen könnte.

Das von Pelouze zur Gewinnung der Gerbsäure angegebene Verfahren beruht nicht auf der starken Verwandtschaft der Gerbsäure zu dem in dem käuflichen Aether enthaltenen Wasser, sondern darauf, dafs die Gerbsäure der einzige Bestandtheil der Galläpfel ist, der mit dem Aether eine klebrige Flüssigkeit bildet, eine den Aethern mit organischen Säuren ganz analoge Verbindung. Das Gelingen dieses Verfahrens hängt weniger von der Gegenwart des Wassers in dem Aether ab, als von der des Alkohols, welcher die entstehende Verbindung flüssig macht, so dafs sie durch das Pulver hindurcksickern kann. Die besten Verhältnisse sind 20 Th. Aether und 1 Th. Alkohol von 69°. Nachdem man aber das Galläpfelpulver dreimal mit einem solchen Gemenge behandelt hat, vermehrt man die Quantität des Productes sehr, wenn man zwei Auszüge mit Aether allein macht, einen Theil der überstehenden Flüssigkeit abdestillirt und den

Destillationsrückstand mit dem nicht destillirten Antheil mischt. Auf diese Art kann man 55 — 60 pCt. Gerbsäure aus den Galläpfeln gewinnen.

Die nach Pelouze erhaltene Gerbsäure ist nicht vollkommen frei von andern in den Galläpfeln vorhandenen Materien; man erhält sie reiner durch Auflösen in einem Gemenge von 1 Th. Wasser und 2 Th. Aether.

Pflanzenanalysen.

A. Weigand*) stellte Versuche mit der Wurzel von *Veratrum album* an. Er fand darin nicht, wie Pelletier und Caventou, Gallussäure und Inulin, wohl aber Pectinsäure, die darin 10 pCt. beträgt. Das Decoct der frischgepulverten Veratrum-Wurzel mufs stets sauer reagiren. Die von Merk im Sabadillsamen entdeckte Veratrumsäure konnte W. in obiger Wurzel nicht auffinden, wohl aber etwas Veratrin und Jervin.

Reinsch**) hat den Samen des Schwarzkümmels (Nigella sativa) untersucht. Er enthält 35 pCt. eines fetten, austrocknenden und 0,8 pCt. ätherisches Oel. Die bittere, extractartige zerfliefsliche Materie, die durch Ausziehen des Samens mit 80procentigem Weingeist, Verdampfen des Auszugs, Behandeln des Rückstands mit Aether und zuletzt mit Wasser erhalten wird, nennt R. *Nigellin*.

Riegel***) erhielt aus den Blättern der Blüthe und der Rinde von *Prunus Padus* durch Ausziehen mit Alkohol von 0,815 u. s. w. Amygdalin. 6 Pfd. trockener Blätter gaben 61 bis

*) Jahrb. f. prakt. Pharm. 1841. S. 342.
**) Jahrb. f. prakt. Pharm. 1841. S. 385.
***) Jahrb. f. prakt. Pharm. 1841. S. 342.

74 Gran, 6 Pfd. Rinde 79 Gran und 6 Pfd. Blüthen 42 Gran krystallisirtes Amygdalin. Die Mutterlaugen enthielten indessen immer noch unkrystallisirbares Amygdalin.

---

f) Thierchemie.

Zusammensetzung des Leberthrans.

L. J. de Jongh *) hat eine umfassende Arbeit über den Leberthran geliefert, wovon wir hier die wichtigsten chemischen Resultate ausziehen.

Nach Erkundigungen, welche de Jongh von Konow in Bergen und den Gebrüdern Mack in Tromsoë einzog, wird der Leberthran vorzüglich von drei Dorscharten gewonnen, nämlich von dem eigentlichen Dorsch (Gadus Cellarius) dem Sey (Gadus Carbonarius und dem Haifisch (Gadus Pollachius). Der Seyleberthran ist heller, aber dickflüssiger als der Dorschthran, in der Kälte fester werdend. Der Dorschthran, der hauptsächlich in der Hauptfischerei bei den Inseln Lofodin gewonnen wird, macht die Hauptmasse des im Handel vorkommenden Thranes aus, jedoch werden auch die anderen Sorten damit, oder mit dem Speck von Seehunden u. s. w. gemischt. de Jongh untersuchte folgende, der Farbe nach unterschiedene Sorten:

1) *brauner Leberthran:* Er ist dunkelbraun, im durchfallenden Lichte grünlich, in dünnen Schichten durchsichtig, von eigenthümlich unangenehmem, brenzlichem Geruch und bitterem, den Schlund stark reizenden Geschmack und schwach saurer Reaction. Sein specifisches Gewicht ist = 0,929 bei 17,5° C. in kaltem und heifsem Alkohol lösen sich 5 — 6 pCt., in Aether ist er in allen Verhältnissen löslich.

---

*) Scheikund. Onderzoeking. viende Stuk. S. 336.

2) *Braunblanker Leberthran*: Er hat die Farbe des Malagaweins, riecht eigenthümlich, nicht unangenehm, jedoch stärker als der blanke, schmeckt fischartig, wenig bitterlich, anhaltend reizend im Schlunde, reagirt schwach sauer und hat ein spec. Gew. = 0,924. In kaltem Alkohol von 30° lösen sich 2,8 bis 3,2 pCt., in heifsem 6,5 — 6,8 pCt.

3) *Blanker Leberthran:* Er ist goldgelb, riecht und schmeckt dem vorhergehenden ähnlich, reagirt ebenfalls schwach sauer, von 0,923 spec. Gewicht. In kaltem Alkohol lösen sich 2,4 bis 2,7 pCt.; in heifsem 3,4 — 4,5 pCt.

Aus den Analysen, die de Jongh mit diesen 3 Sorten Leberthran anstellte, ergiebt sich, dafs sie der Hauptmasse nach ölsaures und margarinsaures Glyceryloxyd enthalten; er fand aber aufserdem noch darin etwas freie Buttersäure und Essigsäure, die Berzelius'schen Hauptgallenbestandtheile und einige neue, eigenthümliche Substanzen; ferner nahezu 1 pCt. Salze. Der Thran enthält stets freien Phosphor. Die Resultate sind in Folgendem zusammengestellt:

	Brauner.	Blankbrauner.	Blanker.
Oelsäure, mit brauner Materie (Gaduin) und zwei noch nicht untersuchte Stoffe	69,78500 —	71,75700 —	74,03300
Margarinsäure	16,14500 —	15,42100 —	11,75700
Glycerin	9,71100 —	9,07300 —	10,17700
Buttersäure	0,15875 —	„ —	0,07436
Essigsäure	0,12506 —	„ —	0,04571
Fellinsäure, Cholinsäure, mit etwas Margarin, Olein und Bilifulvin	0,29900 —	0,06200 —	0,04300
Bilifulvin, Bilifellinsäure, mit zwei anderen, wahrscheinlich eigenthümlichen Stoffen	0,87600 —	0,44500 —	0,26800
Eigenthümliche in Alkohol von 30° lösliche Materie	0,03800 —	0,01300 —	0,00600

	Brauner.	Blankbrauner.	Blanker.
Eigenthümliche, weder in Wasser, Alkohol, noch in Aether lösl. Materie	0,00500 —	0,00200 —	0,00100
Jod	0,02950 —	0,04060 —	0,03740
Chlor, mit etwas Brom .	0,08400 —	0,15880 —	0,14880
Phosphorsäure	0,05365 —	0,07890 —	0,09135
Schwefelsäure	0,01010 —	0,08595 —	0,07100
Phosphor	0,00754 —	0,01136 —	0,02125
Kalk	0,08170 —	0,16780 —	0,15150
Magnesia	0,00380 —	0,01230 —	0,00880
Natron	0,01796 —	0,06810 —	0,05540
Eisen	Spur	„	„
Verlust	2,56900 —	2,60319 —	3,00943
	100,00000 —	100,0000 —	100,0000

In dem braunen Leberthran sind demnach Margarinsäure, die Gallenbestandtheile, Buttersäure und Oelsäure, sowie die eigenthümlichen Materien vorwaltend, während der blanke Thran reicher an Oelsäure und Glycerin, dagegen ärmer an unorganischen Bestandtheilen ist, als die braunblanke Sorte. Auch de Jongh fand, dafs das Jod, welches in jedem ächtem Thran enthalten ist, nur durch Verseifung und Verkohlung der Seife etc. erhalten werden kann.

Durch Behandlung der Leberthransorten mit kaltem oder kochendem Wasser und Verdunsten der wässerigen Lösungen erhält man rothbraune, in der Wärme weich werdende, wenig in Wasser, etwas mehr in Aether, in Alkohol fast völlig lösliche Extracte, welche aus der alkalischen Lösung wieder durch Säuren gefällt werden. Brauner Thran gab 1,2, braunblanker 0,89 und blanker 0,60 pCt. wässeriges Extract. Gegen Aether, absoluten und schwächeren Alkohol verhalten sich diese Extracte ganz ähnlich. Aether soll nach de Jongh aus diesen Extracten Fellinsäure und Cholinsäure ausziehen; aus dem Rückstand nimmt

absoluter Alkohol eine schwarzbraune, geruchlose, bittere, in Wasser schwer lösliche Substanz auf, welche für Biliverdin, Bilifulvin unn Bilifellinsäure genommen wurde. Alkohol von 30° extrahirt aus dem Rückstande von den obigen Behandlungen einen glänzendschwarzen, in Alkalien, concentrirter Schwefelsäure und heifser Essigsäure löslichen, in Salpeter- und Salzsäure unlöslichen Körper der in der alkoholischen Lösung mit Barytwasser und Bleizucker braune Niederschläge giebt. — Nach Einwirkung der obigen Lösungsmittel bleibt ein Rückstand, der eine nicht näher untersuchte organische Substanz und unorganische Salze, aber weder Kali noch Jod enthält.

Die Abscheidung der fetten Säuren des Leberthrans geschah durch doppelte Zersetzung der Natronseife mit Bleizucker und Digestion der Bleiseife mit Aether. Der ungelöste Theil war margarinsaures Bleioxyd; die ätherische Lösung enthielt neben ölsaurem Bleioxyd eine braune Substanz, die in allen Thransorten dieselbe ist. Sie wird erhalten, indem die braune Natronseife (aus dem braunen, ölsauren Bleioxyd erhalten) in heifsem Alkohol von 30° gelöst und unter 0° erkaltet wird. Sie bleibt in der Lösung zurück und kann durch Schwefelsäure abgeschieden werden. Sie ist in Alkohol löslich, wird durch Bleizucker gefällt. Die Analyse dieses Bleisalzes, des Silbersalzes und der abgeschiedenen, braunen Säure führte zu der Formel: $C_{35}\ H_{44}\ O_8 + H_2O$. Es gaben nämlich:

Das Bleisalz:		gefunden			At.	berechn.
Kohlenstoff	52,159	51,753	51,425	52,704	35	52,004
Wasserstoff	5,381	5,525	5,631	5,427	44	5,336
Sauerstoff	„	„	„	„	8	15,553
Bleioxyd	26,855	„	27,762	27,401	1	27,107

Das Silbersalz:	gefund.		At.		berechn.
Kohlenstoff	50,654	—	35	—	51,433
Wasserstoff	5,368	—	44	—	5,278
Sauerstoff	„		8	—	15,382
Silberoxyd	27,635	—	1	—	27,907.

Das Hydrat:	gefunden		At.		berechn.
Kohlenstoff	69,324	—	35	—	69,266
Wasserstoff	7,506	—	46	—	7,432
Sauerstoff	„	—	9	—	23,302.

Diese Säure ist geruch- und geschmacklos, dunkelbraun, in Wasser nicht, in Aether und Alkohol fast ganz löslich; durch Verdampfen wird sie noch unlöslicher. Im trocknen Zustande ist sie pulverisirbar, unlöslich in Salpetersäure, aber löslich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe; aus dieser Lösung wird sie durch Wasser und Alkalien wieder gefällt. Mit Chlorwasser entfärbt sie sich, beim Verbrennen riecht sie erst nach Essigsäure, dann nach Leberthran und hinterläfst etwas Asche. Die unlöslich gewordene Substanz verwandelt sich durch concentrirte Schwefelsäure in ein schwarzes Pulver, löst sich in heifser Salpetersäure ganz auf, und hinterläfst beim Verbrennen, wobei sie ebenfalls nach Essigsäure riecht, 0,82 pCt. Asche. Die Analyse der bei 110° getrockneten Materie gab 66,16 pCt. Kohlenstoff und 7 pCt. Wasserstoff; bei 140° getrocknet giebt sie indessen die nämlichen Zahlen wie die lösliche Substanz. de Jongh nennt den Körper $C_{35}\ H_{44}\ O_3$ + aq. Gaduin. In der Natronseife des Leberthrans ist ferner noch Essigsäure und Buttersäure enthalten, welche de Jongh durch die Analyse ihrer Barytsalze mit Sicherheit nachgewiesen hat.

Sternschnuppen-Materie;

Mulder *) hat Gelegenheit gehabt, die sogenannte Sternschnuppen-Materie, über deren Ursprung bis jetzt keine sicheren Angaben

*) Scheikund. Onderzoeking. I. Stuk. S. 34.

vorlagen und die man bald für thierische Ueberreste, bald für Algen u. s. w. hielt, einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Die qualitative Analyse gab zu erkennen, dafs die Substanz der Hauptmasse nach aus *Schleim* bestand, dessen Verhalten indessen von dem der bekannten Schleime abwich. Aufserdem fand er darin: etwas Protein, milchsaures Alkali, phosphorsauren Kalk und Chlornatrium. Das Vorhandenseyn der Ueberreste eines Frosches an einigen der gefundenen Stoffe, zeigte mit Bestimmtheit, dafs die Sternschnuppen-Materie nichts anders ist, als Schleim aus dem Eileiter der Frösche, welcher schwieriger verwest, als die anderen Theile des Thiers oder der auch von Vögeln, Ratten u. s w., welche Frösche verzehrt haben, wieder ausgeworfen seyn kann.

M. hat auch eine Elementaranalyse dieses mit Essigsäure und Alkohol ausgekochten Schleimes angestellt, welche nachstehende Zahlen gegeben hat:

	I.		II.
Kohlenstoff	50,53	—	51,03
Wasserstoff	6,53	—	6,77
Stickstoff	9,27	—	9,58
Sauerstoff	33,67	—	32,62.

Es ist indessen möglich, dafs in manchen Fällen diese Materie auch von anderen Thieren herrühren kann.

---

g) Analytische Beiträge.

Nachweisung äufserst geringer Mengen Stickstoff in organischen Materien.

Man erhitzt, nach Lassaigne*), die fragliche Substanz mit

*) Compt. rend. Febr. 1843. S. 387.

Kalium in einem Glasröhrchen zum Glühen, übergiefst den Rückstand mit Wasser und versetzt das Filtrat mit einem Eisenoxydul-oxydsalze und freier Salzsäure. Bleibt ein blauer Niederschlag, so war Stickstoff vorhanden. Abwesenheit von Ammoniak- oder salpetersauren Salzen ist natürlich Bedingung.

Unterscheidung salpetersaurer Salze von chlorsauren in sehr verdünnten Auflösungen.

Versetzt man, nach Vogel jun. *), eine verdünnte Auflösung eines salpetersauren Salzes, der man einige Tropfen Lackmus- oder Indigo-Tinctur hinzugefügt hat, mit Schwefelsäure, so tritt Röthung ein, ohne dafs die Farbe verschwindet; nimmt man aber ein chlorsaures Salz, statt des salpetersauren, so wird die Farbe sogleich zerstört. Man kann auf diese Weise mittelst Indigtinctur, leicht die Gegenwart von 1 Thl. chlorsaurem Kali in 500 Thl. Wasser erkennen.

Prüfung des Chlorwassers auf Salzsäure.

Nach Herzog **) entzieht metallisches Quecksilber beim Schütteln mit Chlorwasser diesem den Chlorgehalt, unter alleiniger Bildung von Calomel so vollständig, dafs man alsdann schon aus der sauren Reaction der Flüssigkeit die Gegenwart der Salzsäure erkennt.

*) Journ. de pharm. et de Chem. S. I. p. 389.
**) Arch. der Pharm. XXXIII. S. 129.

Wackenroder, der dieses Verhalten bestätigt, giebt an, dafs in solchen Fällen, wo Chlor und chlorige Säure nebeneinander vorhanden seyen, die Anwendung des Calomels zur Prüfung der des Quecksilbers vorzuziehen sey. Calomel benimmt nämlich der chlorigen Säure die bleichende Eigenschaft nicht, während metallisches Quecksilber, unter Bildung eines basischen Chlorids auch der chlorigen Säure fast alles Chlor entzieht.

Bestimmung des Mangans.

Bei analytischen Arbeiten bestimmt man das Mangan gewöhnlich als rothes Oxyd. Dieſes Oxyd besitzt aber die Eigenschaft, beim Erkalten eine gewisse Menge Sauerstoff aufzunehnehmen, indem es in Sesquioxyd übergeht, was die Wägung etwas unsicher macht.

Ebelmen*) zieht es defshalb vor, dafs Mangan als Oxydul zu wägen, was durch Reduction der höheren Oxydationsstufen mittelst Wasserstoff erhalten wird. Er wendet hierzu einen Platintiegel an, dessen Deckel in der Mitte mit einer Oeffnung versehen ist. Man leitet durch diese Oeffnung mittelst einer hineinpassenden Glasröhre, reines und trockenes Wasserstoffgas, und erhitzt über der Spiritutslampe. Die Reduction ist nach einigen Minuten vollendet. Den Tiegel läfst man, unter fortdauerndem Einleiten des Gases, erkalten. Das so erhaltene Manganoxydul löst sich ohne Chlorentwickelung in Salzsäure auf. — Ebelmen empfiehlt die Anwendung eines Platintiegels, mit durchbohrtem Deckel, auch zu anderen analytischen Versuchen, wo man Gase auf feste Körper einwirken läfst. Man nimmt einen Porzellantiegel, bedeckt mit einem Platindeckel, wenn man es mit Körpern zu thun hat, die das Platin angreifen.

*) Annal. de Chim. et de phys. T. VIII. p. 508.

Mittel, mit Gehirn verfälschte Milch zu erkennen.

Diese in Paris angeblich vorgekommene Verfälschung, wonach abgerahmte Milch mit Kalbs- oder Schafshirn versetzt wird, erkennt man nach Soubeiran und Henry *) leicht nach folgendem Verfahren, das sich auf die Eigenschaft der Fremy'schen Oleophosphorsäure gründet, in Berührung mit säurehaltigem Wasser in Oleïn uud in Phosphorsäure zu zerfallen.

Man behandelt den an der Oberfläche der Milch sich bildenden, rahmartigen Antheil mit reinem Aether. Der Auszug hinterläfst einen Rückstand von fetten Materien, die man mit destillirtem Wasser kocht, dem man einige Tropfen reine Schwefelsäure zugesetzt hat. In dem Filtrat läfst sich alsdann durch Kalk- und Barytwasser, salpetersaures Silberoxyd und Bittererdesalze die Gegenwart von Phosphorsäure nachweisen. Normale Milch zeigt diese Reactionen nicht.

*) Journ. de Pharm. et de Chim. T. I. p. 222.

Sachregister

über

Band XLV, XLVI, XLVII und XLVIII

oder

Jahrgang 1843 der Annalen.

A.

Académie royale de médecine de Belgique. Programm derselben XLVII 375.

Aceton, Wechselwirkung zwischen Schwefel und Ammoniak, bei Gegenwart desselb. v. Zeise XLVII 24.

Acrolein, Anal. von Redtenbacher XLVII 116. 124.
— Untersuchung von Redtenbacher XLVII 118.
— Dampfbestimmung XLVII 124.
— Entstehung aus Glyceryloxyd von J. Redtenbacher XLVII 115.

Acrylharze, Anal. von J. Redtenbacher XLVII 147.

Acrylsäure, Bildung und Untersuchung von J. Redtenbacher XLVII 125.

Aether, salpetersaurer, Darstellung nach Millon XLVII 373.

Aetherisches Oel der Canella alba, Anal. von W. Meyer u. Reiche XLVII 243.

Aetherisches Oel von Pinus Abies, von Wöhler XLVII 237.

Aethogen XLVIII 208.

Aethyloxyd, acrylsaures, Anal. von J. Redtenbacher XLVII 131.
— citronensaures, Anal. von W. Heldt XLVII 195.
— salpetrigsaures, Darstellung desel. nach Pédroni XLVIII 76.

Akcethin, Darstellung von Zeise XLVII 27.

Albumin, Metamorphosen desselben, von Dr. Hoffmann XLVI 118.
— Verhalten desselben zu Säuren, v. Hruschauer XLVI 348.

Alkohol, über die Verb. nach Volumen von Aether mit Wasser zu, von Kopp XLVI 215.

Alkalimetrische Methoden von Fresenius u. Will XLVII 87.

Alkali-Sulfophosphite von Berzelius XLVI 265.

Amasatin, Anal. v. Laurent XLVIII 326.

Ameisensäure in Kiefernreisig, von J. Redtenbacher XLVII 148.

Amphilogit, Anal. von Schaffhäutl XLVI 330.

Ammoniak, anilsr. Anal. v. Dumas und Marchand XLVIII 333.
— bernsteinsaures XLVII 262.
— citronsaures, Anal. von W. Heldt XLVII 167.
— isatinschwefligsaur. Anal. von Laurent XLVIII 268.
— sulfisatanigsaures, Anal. von Laurent XLVIII 303.
— Verhlten desselben gegen Schwefel, bei Gegenwart von Aceton, von Zeise XLVII 24.

Ammoniumsulfocyanhydrat, Einwirk. des Chlors v. Zeise XLVIII 95.

Anilin, identisch mit Kyanol XLVII 54.

Anilsäure, Anal. v. Dumas XLVIII 333.

Anisol, Darst. a. salicylsaur. Methyloxnach Cahours XLVIII 65.

Apiin, ein neuer Pflanzenstoff, entdeckt von Braconnot XLVIII 349.

Aspirator v. Dr. Mohr XLVII 239.
Antimon-Sulfokakodylat v. Bunsen XLVI 28.
Athmungsprocefs, Versuche von Scharling XLV 214.
Ausgeathmete Luft, Anal. v. Scharling XLV 226.
Ausgeathmete Luft, Methode ihrer Untersuchung von Scharling XLV 221.
Aventuringlass, Anal. desselben von Wöhler XLV 134.

B.

Badeschwämme, Zersetzungsproduct Anal. von L. Posselt XLV 197.
Badeschwamm, Zusammensetz. dess. von Croockewit XLVIII 43.
Badeschwämme, Zusammensetzung v. L. Posselt XLV 192.
Baldriansäure in Essigbildern, nach Doebereiner XLVIII 243.
Baldriansäure, Trennungsmittel für Ceroxyd und Didymoxyd nach Bonaparte XLVIII 223.
Baldrianöl, Zusammensetzung desselb. nach Gerhardt XLV 29.
Baryt, anils. Anal. v. Marchand XLVIII 334.
— bichlorisatins., Anal. v. Erdmann XLVIII 283.
— bernsteinsaurer, XLVII 265.
— chlorisatins., Anal. von Erdmann XLVIII 275.
— chlorigs., Anal. von Millon XLVI 307.
— isatins., Anal. von Laurent XLVIII 265.
— pikrinsalpeters. Anal. v. Marchand XLVIII 336.
— indigoschwefels., Anal. von Dumas XLVIII 349.
— citronensaurer, Anal. von W. Heldt XLVII 170.
— doppelt schwefels., Darstellung von J. Berzelius XLVI 250.
Baumwollefäden, Nachweisung derselben in Leinengeweben von Dr. Böttger XLVII 329.
Bebeerubaum des britt. Guiana. Untersuch. desselben von Douglas Maclagan XLVIII 106.
Bebeerin, Darstell. von Douglas Maclagan XLVIII 113.
Bebeerinsäure, Darstell. v. Douglas Maclagan, XLVIII 116.
Bichlorisatin, Anal. von Laurent und Erdmann XLVIII 278.
Bichlorisatinsäure XLVIII 282.
Bichlorisatyd XLVIII 291.
Bibromisatyd XLVIII 291.
Benzidam, identisch mit Kyanol XLVII 54.
Bernstein, Zersetzungsproducte desselben bei höherer Temperatur, von Pelletier u. Walter XLVIII 345.
Berlinerblau, Bereitung desselben, von Jacquemyns XLVI 236.
Bernsteinsäureäther, Einwirkung des Chlors auf denselben, nach Cahours XLVII 291.
Bernsteinsäureäther, gechlorter, Anal. v. Cahours XLVII 297.
Bernsteinsäureäther, Anal. von Cahours XLVII 296.
Bernsteinsäure, Betrachtungen über deren Constitution von Cahours XLVII 298.
— in der Wermuthpflanze enthalten, n. Zwenger XLVIII 123.
— Untersuchung über Zusammens. und Constitution ihrer Salze, von O. Doepping XLVII 253.
Bilifellinsäure XLVII 4.
Birmenstorf, Anal. des Mineralwassers von Bolley XLV 318.
Bleioxyd, anilsaures, Anal v. Buff XLVIII 334.
— bernsteinsaures XLVII 284.
— cerinsaures, Anal. von Doepping XLV 293.
— citronsaures, Anal. von W. Heldt XLVII 187.
— chlorigsaures, Anal. v. Millon XLVI 306.
— chlorisatinsaures, Anal. von Erdmann XLVIII 276.
— lecanorsaures, Anal. v. Rochleder u. Heldt XLVIII 5.
— pyroguajacsaures, Anal. von Sobrero XLVIII 27.
— pectins., Anal. v. Fromberg XLVIII 58.
— pyrogallus., Anal. von Stenhouse XLV 4.
Bleioxyd, gallensaures, Anal. von Theyer und Schlosser XLVIII 83.

Bleioxyd, gallussaur. a. Dividivi. Anal. v. Stenhouse XLV 17.
— gallussaures, aus Sumach. Anal. von Stenhouse XLV 10.
— über, von Calvert XLVIII 237
— valerolschwefels. XLV 32.
— wermuthsaures, Anal. von Zwenger XLVIII 124.
Blei-Sulfokakodylat, von Bunsen XLVI 27.
Bleiweifs, chem. Unters. von Link XLVI 232.
Blut von Rindern, Anal. von v. Baumhauer XLVII 16.
Bleiglanz aus Przibram, Anal. von J. U. Lerch XLV 325.
Bibromisatin, Anal. von Laurent und Erdmann XLVIII 285.
Bittererde, bernsteins., XLVII 270.
Bohnerz aus Olonetz in Rufsland. Anal. v. Dr. J. Gottlieb XLV 349.
— aus Buzias im Banat, Anal. von Dr. J. Gottlieb XLV 349.
— aus Nord-Carolina, Anal. von Dr. J. Gottlieb XLV 349.
Bor, Verbindung mit Stickstoff nach Balmain XLVIII 208.
Borfluorwasserstoffsäure und Fluorborsäure, Versuche zur Bestimmung der verschiedenen Natur derselben, von J. Berzelius XLVI 48.
Bornéen, Anal. v. Gerhardt XLV 37.
Borneol, Anal v. Gerhardt XLV 39.
Bromaniloid aus Kyanol XLVII 71.
Bromisatin, Anal. von Erdmann XLVIII 284.
Bromsalicylsäure, Anal. von Gerhardt XLV 28.
Braunbleierz aus Bleistadt, Anal. von Lerch XLV 328.
Braunkohlenschlacke, Anal v. Hefs XLVII 366.
Braunstein, neue Bestimmungsweise seines Werthes, von Fresenius und Will XLVII 87.
Buchenholz, Anal. d. Asche von C. Hertwig XLVI 100.
Buchenrinde, Anal. d. Asche von C. Hertwig XLVI 102.
Buttersäureäther XLVII 250.
Buttersäure im Tabacksrauch, gef. von Zeise XLVII 215.
— Unters. derselb. von Pelouze und Gélis XLVII 241.
— Zusammensetzung derselben XLVII 245.
Butyrin XLVII 252.

C.

Calcium, über dessen Atomgewicht v. J. Berzelius XLVI 241.
Camellia japonica, Anal. der Blätter von Stenhouse XLV 371.
Camphorbromür von A. Laurent XLVIII 251.
Camphorreihe nach Gerhardt XLV 29.
Camphorschwefelsäure u. ihre Salze von Ph. Walter XLVIII 248.
Canella alba Bestandtheile, analys. v. W. Meyer u. v. Reiche XLVII 234.
Caséin, Bestandtheil des Thees nach Peligot XLVII 364.
Catechu enthält keine Gallussäure XLV 18.
Cedernöl, krystallisirtes und flüssiges, Anal. von Ph. Walther XLVIII 35.
Cedren, Anal. von Ph. Walther XLVIII 37.
Cellulose, Unters. von Payen und Fromberg XLVIII 353.
Cer, Unters. v. Mosander XLVIII 210.
Cerin, Untersuchung v. O. Doepping XLV 289.
Cerinsäure, Unters. von O. Doepping XLV 292.
Chinasäure, Zersetzungsproducte von Dr. F. Wöhler XLV 354.
Chinin, Darstell. und Unterscheidung v. Cinchonin v. Calvert XLVIII 242.
Chinovasäure, Darstellung nach Schnedermann XLV 279.
— Anal. von Schnedermann XLV 277.
Chinovasaure Salze von Schnedermann XLV 283.
Chlor, Geschichtliches über dasselbe und seine Sauerstoffverbindungen von E. Millon XLVI 281.
Chlor, Löslichkeit desselben in Wasser nach Pelouze XLVI 195.

Chlor, Einwirkung desselben auf Schwefelkohlenstoff nach H. Kolbe XLV 41.
— Löslichkeit desselb. in Wasser nach Gay-Lussac XLVI 204.
Chlorsaures Kali, Verh. desselben gegen neutrale Verbindung nach Barreswill XLVII 209.
Chloranil, Anal. von Erdmann XLVIII 314.
— dargestellt aus Kyanol, Phenyl und Salicin von Dr. A. W. Hofmann XLVII 67.
Chloranilam, Anal. von Erdmann XLVIII 321.
Chloranilammon, Anal. von Erdmann XLVIII 318.
Chloranilsäurehydrat, Anal. v. Erdmann XLVIII 315.
Chlorblei, Krystallisationserscheinung bei der Bildung desselben nach Böttger XLVII 350.
Chlor-Chondrin, Anal. v. Schröder XLV 52.
Chlorige Säure XLVI 298.
— Bildung ders. XLVI 298.
— Eigensch. ders. XLVI 304.
— Darstellung ders. XLVI 302.
Chlorindatmit, Anal. von Erdmann XLVIII 306.
Chlorindopten, gechl. XLVIII 309.
Chlorindopten XLVIII 306.
Chlorindoptensäure, gechlorte, Anal. von Erdmann und Laurent XLVIII 312.
— Anal. von Erdmann und Laurent XLVIII 306.
— dargestellt aus Kyanol v. Dr. A. W. Hofmann XLVII 69
Chlorisatin, Anal. von Laurent XLVIII 269.
Chlorisatinsalze XLVIII 273.
Chlorisatyd, Anal. v. Laurent und Erdmann XLVIII 289.
Chlorochlorsäure XLVI 296.
Chlorodracyl, Anal. von Glenard und Boudault XLVIII 344.
Chlorophenissäure, dargest. aus Kyanol v. A. W. Hofmann XLVII 69.
Chloroxydul XLVI 296.
Chlorsalpetersäure, wirksames Princip des Königswassers nach Baudrimont XLVIII 204.
Chlorsaure Salze, Unterscheidung von salpetersauren XLVIII 368.
Chlorwasser, Prüf. a. Salzs. XLVIII 368.
Chlorzink, als Zersetzungsmittel von Gerhardt XLVIII 234.
Cholansäure XLVII 14.
Choleinsäure XLVII 4.
Cholinsäure XLVII 10.
Choloidinsäure XLVII 10.
Cholsäure XLVII 13.
Chondrin, Anal. von Schröder XLV 54.
Chrom, Bestandtheil org. Säuren v. Malaguti XLVIII 244.
— neue Sauerstoffsäure desselb. nach Barreswill XLVIII 227.
Chromalaun, Zersetzung durch Ammoniak v. C. Hertwig XLV 299.
Chromchlorid v. Moberg XLVIII 229.
Chromglimmer, Anal. von Schaffhäutl XLVI 325.
Chromoxyd, Lichterscheinung beim Glühen desselben von H. Rose XLVIII 224.
— durch Ammon. modificirt von C. Hertwig XLV 302.
— Darstellung in Gestalt von aufgerollten Theeblättchen nach Böttger XLVII 339.
Chromsäure, Bereit. von Schrötter XLVIII 225.
— Gewinnung derselb. in grofsen Nadeln n. Böttger XLVII 337.
Chrysophansäure, Anal. v. Rochleder und Heldt XLVIII 13.
Cinchonin, Darstell. u. Unterscheid. von Chinin v. Calvert XLVIII 242.
Citronensäure, Constitution ihr. Salze von W. Heldt XLVII 157.
Coumarin, Untersuchung von Delalande XLV 333.
Coumarin-Chlorantimon, Anal. von Delalande XLV 339.
Coumarinsäure, Anal. v. Delalande XLV 335.
Cyan, neue Darstellungsmethode desselben v. Kemp XLVIII 150.
Cyansäure, Verb. m. Chlorwasserstoff von Wöhler XLV 357.

D.

Damara australis, Untersuchung des Harzes derselben von Rob. D. Thomson XLVII 351.

Damaraharz, Anal. desselben von Thomson XLVII 353.
Damaran, Anal. von Thomson XLVII 356.
Damarol, Anal. von Thomson XLVII 357.
Damaron, Anal. von Thomson XLVII 358.
Damarsäure, Anal. von Thomson XLVII 354.
Didrimit, Anal. von Schaffhäutl XLVI 330.
Didym, Untersuch. von Mosander XLVIII 210.
Disacryl, Anal. von J. Redtenbacher XLVII 142.
Disacrylharz, Anal. v. J. Redtenbacher XLII 145.
Dividivi enthält Gallussäure XLV 16.
Drachenblut, Untersuchung der Destillationsproducte desselben von Glenard u. Boudault XLVIII 343.
Dracyl, Anal. v. Glenard u. Boudault XLVIII 344.

E.

Eichenborke, Unters. auf Gallussäure von Stenhouse XLV 16.
Eisenoxyd, bernsteins. XLVII 279.
Eisenoxydul, citronensaures, Anal. v. W. Heldt XLVII 181.
Eisenoxyd, citronensaures, Anal. v. W. Heldt XLVII 182.
Eisenoxydul, milchsaures, Bereitung desselb. v. Wöhler XLVIII 149.
Eisensäure, Zusammens. nach H. Rose und Smith XLVIII 230.
Eisensulfophosphit. Anal. v. J. Berzelius XLVI 264.
Elathin, Darst. v. Zeise XLVII 34.
Elektrographie XLVIII 180.
Erbium, Untersuch. von Mosander XLVIII 210.
Erbsenstroh, Anal. der Asche von C. Hertwig XLVI 77. 114. 116.
Essigmutter, Untersuch. v. Mulder XLVI 207.
Evernia prunastri, Unters. v. Rochleder u. Heldt XLVIII 2.

F.

Fellansäure XLVII 15.
Ferrocyankalium, Einwirkung der Schwefelsäure auf dasselbe, von G. Fownes XLVIII 28.
Fettartige Substanz im Bier v. A. Vogel XLVI 230.
Fettbildung im Thierkörper von J. Liebig XLV 112. XLVIII 126.
Fette Säuren, Gesetz ihrer Zusammensetz. v. J. Dumas XLV 330.
Fichtennadeln, Anal. d. Asche von C. Hertwig XLVI 109.
Flechtenarten, Unters. derselben v. Rochleder u. Heldt XLVIII 1.
Flechtenskelete, Anal. v. Rochled. u. Heldt XLVIII 7. 11. 12. 16.
Fluorborsaure Salze, Constitut. nach J. Berzelius XLVI 53.
Fluorborsäure u. Borfluorwasserstoffsäure, Versuche zur Bestimmung ihrer verschiedenen Natur von J. Berzelius XLVI 48.
Fluorborsäure Thenards und Gay-Lussac's Zusammensetzung nach Berzelius XLVI 51.
Flufsspath, blauer, von Welserdorf, Anal. v. Schaffhäutl XLVI 344.
Frauenmilch, Anal. von Haidlen XLV 276.
Fuselöl v. Getreidebranntwein, Zusammens. v. Mulder XLV 67.

G.

Gadolenit, Lichterscheinung beim Glühen desselben von H. Rose XLVIII 224.
Gährung, Ansichten über dieselbe v. Mitscherlich XLVIII 193.
Galläpfel, Untersuchung von Guibourt XLVIII 359.
Galle, Abhandl. v. Liebig XLVII 1.
— Anal. derselb. von Theyer und Schlosser XLVIII 81.
— Constitution ders. n. Theyer u. Schlosser XLVIII 77.
— Zusammenstellung der Anal. XVII 3.
Gallensäure XLVII 4.
Gallussäure aus Dividivi, Anal. von Stenhouse XLV 17.
— aus Sumach, Anal v. Stenhouse XLV 9.
— aus Sumachgerbstoff, Anal. v. Stenhouse XLV. 11.
Gaultheria procumbens, Oel derselb. identisch mit salicyls. Methyloxyd nach Cahours XLVIII 60.
Gaultheriaöl, Unters. von Procter XLVIII 66.

Gerbstoff aus Catechu XLV 19.
— aus Dividivi XLV 17. 18.
— aus Eichenborke XLV 16.
— aus Kino XLV 18.
— aus Sumach XLV 10.
— aus Valonia XLV 15.
Gerstenstroh mit Samen, Anal. der Asche v. Wiegmann u. Polsdorf XLVI 77.
Glyceryloxyd, Zersetzungsproducte durch trockene Destillation von Jos. Redtenbacher XLVII 113.
Glycyrrhizin, Anal. von H. Vogel XLVIII 347.
Gold, Reduction aus dem Chlorid, nach Levol XLVIII 241.
Goldsolution, Bereitung der zur Anfertigung von Lichtbildern v. C. Reisser XLV 365.
Gold-Sulfokakodylat von Bunsen XLVI 23.
Guajacharz, Destillationsprod. dess. von Sobrero XLVIII 19.
Gummi-Gutt, Unters. v. Büchner XLV 71.

H.

Haare, Analyse von van Laer XLV 167.
— Chlorverbindung ders. Anal. v. van Laer XLV 163.
— unorganische Bestandth., Anal. von van Laer XLV 177.
— Unters. v. van Laer XLV 147.
Haferstroh mit Samen, Anal. der Asche v. Wiegmann und Polsdorf XLVI 77.
Harz, fossiles, Anal. v. Boussingault XLVIII 347.
Havanna-Taback, Anal. d. Asche v. C. Hertwig XLVI. 110.
Hefe, künstliche, Darstellung von G. Fownes LXV 200.
Helianthus tuberosus Anal. d. Asche v. Braconnot. XLVI 78.
Höllenstein, Aufbewahrung desselb. nach Dumenil XLVIII 241.
Hydrindin, Anal. von Laurent XLVIII 295.

I.

Imabromisatinèse, Anal. von Laurent XLVIII 332.
Imachlorisatinase, Anal. von Laurent XLVIII 331.
Imasatin, Anal. v. Laurent XLVIII 325.
Imasatinsäure, Anal. von Laurent XLVIII 328.
Imèchlorisatinase, Anal. von Laurent XLVIII 330.
Imèsatin, Anal. von Laurent XLVIII 323.
Indigo, blauer, Anal. von Dumas, Erdmann, Marchand und Laurent XLVIII 253.
— Einwirk. des Kalis auf dens. XLVIII 341.
— Oxydationsproducte desselben XLVIII 261.
— theoretische Ansichten über die Constit. desselb. XLVIII 259.
— weifser, Anal. von Dumas XLVIII 257.
Indigreihe, Beziehungen derselben zur Phenyl- und Salicylreihe nach Gerhardt XLV 19.
Indigosäure, Anal. von Gerhardt XLV 27.
— gebildet durch Einwirk. von Salpeters. auf Salicin XLV 27.
Indigoschwefelsäure, Anal. v. Dumas XLVIII 338.
Indin, Anal. v. Laurent XLVIII 292.
Indinsäure XLVIII 294.
Inulin, Anal. v. Croockewit XLV 184.
Inulinbleioxyd, Anal. v. Croockewit XLV 188.
Jod, Einwirk. desselben auf Brechweinstein v. Stein XLVIII 238.
Jodchlorür, Bereitung dess. zur Anfertigung von Lichtbildern von C. Reifser XLV 364.
Jodiren der Silberplatten bei Anfertigung von Lichtbildern von C. Reifser XLV 361.
Jodsäure, Bereitung derselben nach Bousson XLVIII 205.
Isatan, Anal. v. Laurent XLVIII 305.
Isatin, Anal. v. Laurent XVIII 262.
Isatinsalze XLVIII 266.
Isatinsäure XLVIII 264.
Isatyd, Anal. von Laurent und Erdmann XLVIII 287.

K.

Käsestoff, Anal. v. Fr. Rochleder XLV 253.
— Grund des Coagulirens von Fr. Rochleder XLV 263.
Kakodylchlorid, kakodylsaures, von Bunsen XLVI 36.
Kakodylreihe, Untersuch. über dies. von R. Bunsen XLVI 1.
— Zusammenstellung der Formeln von Bunsen XLVI 47.
Kakodylsäure, Anal. von Bunsen XLVI 6.
Kakodylsulfid, v. Bunsen XLVI 16.
Kakodylsuperbromid, basisches, von Bunsen XLVI 41.
Kakodylsuperchlorid von Bunsen XLVI 29.
— basisches v. Bunsen XLVI 30.
Kakodylsuperfluorid, basisches, von Bunsen, XLVI 45.
Kali, anils., Anal. von Marchand XLVIII 336.
— bernsteinsaures XLVII 258.
— bibromisatins., Anal. v. Erdmann XLVIII 285.
— bibromisatinschwefligs., Anal. von Laurent XLVIII 286.
— bichlorisatins., Anal. v. Erdmann XLVIII 283.
— bichlorisatinschwefligs., Anal. v. Laurent XLVIII 284.
— chloranilsaures, Anal. v. Erdmann XLVIII 317.
— chlorigsaures XLVI 306.
— chlorisatinschwefligs., Anal. v. Laurent XLVIII 277.
— chlorisatinsaures, Anal. von Erdmann XLVIII 274.
— chlorsaures, Einw. der Salzs. auf dasselbe XLVI 296.
— chlorsaures, Einwirkung der Schwefelsäure auf dasselbe v. E. Millon XLVI 287.
— chlors., Zersetzung durch die Wärme XLVI 315.
— chromsaures, Einwirk. desselb. auf Schwefelleber v. Doepping XLVI 172.
— citronensaures, Anal. von W. Heldt XLVII 161.
— indigoschwefels., Anal. v. Dumas XLVIII 339.
Kali, isatinschwefligsaures, Anal. v. Laurent XLVIII 267.
— pikrinsalpetersaures, Anal. v. Erdmann, Marchand und Dumas XLVIII 336.
— purpurschwefelsaures, Anal. v. Dumas XLVIII 341.
— unterschwefligsaures, neue Bereitung desselben von Doepping XLVI 172.
— überchlors. Zersetzung durch die Wärme XLVI 315.
Kalium, Atomgew. desselb. XLVIII 192.
Kalk, bernsteinsaurer XLVII 267.
— citronensaurer, Anal. von W. Heldt XLVII 174.
— pikrinsalpetersaurer, Anal. von Marchand XLVIII 337.
Kalkerde, doppelt-schwefelsaure, Darstellung und Analyse von J. Berzelius XLVI 249.
Kartoffelknollen, Anal. d. Asche v. Hruschauer XLVI 78.
Kartoffelkraut, Anal. der Asche von Berthier u. Braconnot XLVI 77.
— Anal. d. Asche v. C. Hertwig XLVI 117.
Kiefernreisig liefert beim Faulen Ameisensäure, nach J. Redtenbacher XLVII 148.
Kino, enth. keine Gallussäure XLV 18.
Kobaltoxydul, citronensaures, Anal. v. W. Heldt XLVII 182.
Königswasser, Constitution nach Baudrimont XLVIII 202.
Kohlenoxyd, neue Darstell. desselb. v. G. Fownes XLVIII 38.
Kohlensäureäther, Anal. von Cahours XLVII 292.
— Einwirkung des Chlors auf dens. n. Cahours XLVII 291.
— ganz gechlorter, Anal. von Cahours XLVII 294.
— zweifachgechlorter, Anal. von Cahours XLVII 293.
Kohlenstickstoffsäure aus Coumarin v. Delalande XLV 337.
Kohlensuperchlorid, Anal. v. Kolbe XLV 43., geb. durch Einwirkung v. Chlor auf Schwefelkohlenstoff XLV 42.
Korkcellulose von Doepping XLV 297.

Korkeichenrinde, Untersuchung von Doepping XLV 286.
Korkstoff, Unters. von Doepping XLV 290.
Korkwachs, Unters. von Doepping KXLV 289.
Krystallin identisch m. Kyanol XLVII 54.
Kuhmilch, Asche von J. Haidlen XLV 265. 269.
— Milchsäurebert. v. J. Haidlen XLV 265.
— Salze und Anal. v. J. Haidlen XLV 263.
Kupferoxyd, bernsteins. XLVII 277.
— bichlorisatins. Anal. v. Erdmann XLVIII 283.
— citronensaures, Anal. von W. Heldt XLVII 193.
— kakodylsaures mit Kupferchlorid v. Bunsen XLVI 15.
— pectins. Anal. v. Fromberg XLVIII 59.
Kupfer-Sulfokakodylat v. Bunsen XLVI 25.
Kupfer-Sulphophosphat, Anal. v. J. Berzelius XLVI 278.
Kupfersulphophosphit, Anal. von J. Berzelius XLVI 262.
Kupfersulfosubphosphit, Anal. und Darstellung von Jac. Berzelius XLVI 252.
Kyanol, Anal. von Dr. A. W. Hofmann XLVII 46.
— Notiz von Dr. A. W. Hofmann XLV 250.
— chlorwasserstoffsaures XLVII 60.
— Eigenschaften desselb. XLVII 49.
— jodwasserstoffsaur. XLVII 72.
— oxalsaures XLVII 59.
— salpetersaures XLVII 60.
— schwefelsaures XLVII 58.
— Trennung v. Leukol XLVII 43.
— Zersetzungsproducte XLVII 66.
Kyanolplatinchlorid XLVII 61.
Kyanolquecksilberchlorid XLVII 62.

L.

Lanthan, Untersuchung v. Mosander XLVIII 210.
Laurineencamphor Anal. von Gerhardt XLV 41.
Leberthran, Untersuchung desselben von de Jongh XLVIII 362.
Lecanorin aus Evernia prunastri. Anal. v. Rochleder u. Heldt XLVIII 4.
Legumin, Untersuchung desselb. von Rochleder XLVI 155.
Leim, Zusammensetzung desselb. von v. Goudoever XLV 62.
— Untersuchung des vegetabilischen und animalischen im Schreibpapier, nach Böttger XLVII 349.
— Untersuchung desselben nach längerem Kochen, v. Mulder XLVI 205.
Leukol, Anal. von Dr. A. W. Hofmann XLVII 77.
— Eigenschaften dess. XLVII 78.
— Trennung v. Kyanol XLVII 43.
— Zersetzungsproducte desselben XLVII 84.
— chlorwasserstoffsaures XLVII 82.
— oxalsaures XLVII 81.
— salpetersaures XLVII 82.
— schwefelsaures XLVII 81.
Leukolplatinchlorid XLVII 83.
Leukolquecksilberchlorid XLVII 83.
Liby-Diby s. Divi-Divi.
Lichen parietinus, Untersuchung von Rochleder u. Heldt XLVIII 12.
— rangiferinus, Unters. v. Rochleder und Heldt XLVIII 8.
Licht, unsichtbares XLVIII 164.
Lichtbilder, Anfertigung von Carl Reisser XLV 359.
Ludwigsbrunnen zu Homburg v. d. H., von Dr. H. Will und Dr. R. Fresenius XLV 341.

M.

Magensaft, über die Säuren desselb. v. C. Enderlin XLVI 122.
Magnesia, citronensaure, Anal. von W. Heldt XLVII 179.
Maissamen, fette Säure aus demselb., Anal. von Fresenius XLV 127.
Maisstroh, Anal. der Asche von de Saussure XLVI 78.
Mangan, Bestimmung desselben nach Ebelmen XLVIII 369.
Manganoxydul, bernsteins. XLVII 275.

Mangan, citronensaures, Anal. von W. Heldt XLVII 180.
Mannit der Canella alba, Anal. von W. Meyer u. v. Reiche XLVII 243.
Margarodit, Anal. v. Schaffhäutl XLVI 336.
Mariazell, Analyse einiger Salze aus dem dortigen Hochofen von J. Redtenbacher XLVII 150.
Masopin, neuer harzartiger Körper, chemische Untersuchung desselb. v. Fr. Aug. Genth XLVI 124.
Meerrettigöl, Anal. v. C. Hubatka XLVII 153.
Melangallussäure, Zersetzungsproduct des Gerbstoffs durch Salz- und Schwefelsäure XLV 14.
Melathin, Darst. v. Zeise XLVII 28.
Metamorphosenlehre, zur, von H. Hoffmann XLV 243.
Methyloxyd, buttersaur., XLVII 251.
— indigsaures, Anal. v. Cahours XLVIII 62.
Milch, Verfälschung derselben mit Gehirn und Mittel zur Entdeckung desselben von Soubeiran und Henry XLVIII 370.
Milchsäure, Salze derselben im Blut von Enderlin XLVI 160.
Mineralquelle zu Asmannshausen, Untersuchung von R. Fresenius und H. Will XLVII 198.
Mineralwasser, Bitterwasser v. Birmenstorf v. Dr. P. Bolley XLV 318.
— des Ludwigbrunnens zu Homburg v. d. H. v. Dr. H. Will u. Dr. R. Fresenius XLV 341.
— von Salzhausen, Anal. von J. Liebig XLVIII 28.
— kalte Quelle zu Tambangan auf Java, Anal. von R. Fresenius XLV 315.
— warme Quelle zu Platungan auf Java, Anal. von R. Fresenius XLV 309.
Multiplicatornadel, Verfahren die Ablenkungen derselben vergleichbar zu machen v. Buff XLV 128.

N.

Natron, acrylsaures, Anal. von J. Redtenbacher XLVII 130.
— bernsteinsaures XLVII 260.
— chlorigsaures XLVI 307.
— citronensaures, Anal. von W. Heldt XLVII 163.
— fluorborsaures, Anal. v. Berzelius XLVI 54.
— phosphors. Wassergehalt dess. von Malaguti XLVIII 210.
— gallensaures, Anal. v. Theyer und Schlosser XLVIII 85.
— unterschwefligsaures, Darstellung v. Walchner XLVI 235.
Natronsalpeter, natürl. a. Peru, Anal. v. Hofstetter XLV 340.
Nephrit, Anal. von Schaffhäutl XLVI 338.
Nickel, Methode andere Metalle damit zu überziehen von Böttger XLVII 342.
Nickeloxyd, bernsteins. XLVII 274.
— citronensaures, Anal. von W. Heldt XLVII 184.
Nitrindin, Anal. v. Laurent XLVIII 298.
Nitrocoumarin, Anal. v. Delalande XLV 337.
Nitrosalicylsäure identisch mit Indigosäure XLV 26.
Nitrotheïn XLVI 229.

O.

Organische Bas. d. Steinkohlentheeröls, Untersuchung v. A. W. Hofmann XLVII 37.
Oxalsäure, Doppelsalze von G. A. Kayser XLVIII 247.

P.

Papierzünder, wohlriechende, geräuschlos verbrennende von Rud. Böttger XLVII 334.
Paraffin im Tabacksrauch, gef. von Zeise XLVII 215.
Paragonit, Anal. von Schaffhäutl XLVI 334.
Paraguay-Thee enthält Theïn nach Stenhouse XLV 369.
Pectinsäure, Zusammensetz. derselb. von Fromberg XLVIII 56.
Pflanzenanalysen XLVIII 361.
Pflanzenaschen, chemische Untersuchung einiger, von Carl Hertwig XLVI 97.
Phenol, Anal. v. Gerhardt XLV 26.
— entsteht durch trockne Destillation v. Salicylsäure XLV 25.
— identisch mit Saliçone XLV 26.

Phenylreihe, Beziehungen derselben zur Salicyl- und Indigreihe nach Gerhardt XLV 19.
Phosphor, farbloser, Darstellung von Wöhler XLV 249.
— über die Verbindung. desselb. mit Schwefel von Berzelius XLVI 129. 251.
— Verhalten gegen Salpetersäure nach Reinsch XLVIII 205.
Phosphoriges Sulfid von J. Berzelius XLVI 259.
Phosphorsulfid von J. Berzelius XLVI 270.
Phosphorsulfuret, Darstellung XLVI 132, Anal. desselb. XLVI 145.
Phosphorsupersulfuret XLVI 141.
Photographie XLVIII 164.
Physikalische Eigenschaften d. Körper, Tabelle über dies., von Th. Riecker XLVI 222.
— Benutzung derselben zur quantitativen Analyse von Steinheil XLVIII 153.
Phytelephas, makrocarpa und mikrocarpa, Untersuch. von v. Baumhauer XLVIII 356.
Pikrinsalpetersäure, dargestellt aus Kyanol von A. W. Hofmann XLVII 73.
— Anal. von Dumas und Marchand XLVIII 336.
— Constitut. derselb. XLVIII 337.
Platin, Methode, andere Metalle damit zu überziehen von Böttger XLVII 342.
Platinschwamm, Verhalt. org. Mater. geg. denselben von Reiset und Millon XLVIII 199.
— Ursache, warum derselbe im Feuerzeuge seinen Dienst versagt nach Böttger XLVII 348.
Platungan auf Java, Anal. des Mineralwassers von Dr. Fresenius XLV 309.
Poliren der Silberplatten zur Anfertigung von Lichtbildern von Carl Reiser XLV 359.
Porzellanspath, Anal. von Schaffhäutl XLVI 340.
Pottasche, neue Bestimmungsweise ihres Werthes von Fresenius und Will XLVII 87.
Programm der Akademie der Wissenschaften des Instituts in Bologna XLV 250.
Protein, Oxydationsproducte desselb. im thierischen Körper von Mulder XLVII 300.
Proteïnbioxyd, Bestandth. der Entzündungshaut XLVII 319.
Protein-Tritoxyd, Zusammens. dess. von Schröder XLV 55.
Pseudoerythrin, Anal. von Rochleder und Heldt XLVIII 6.
— Notiz von Schunk XLV 250.
Purpurschwefelsäure, Anal v. Dumas XLVIII 340.
Pyrogallussäure, Anal. v. Stenhouse XLV 4.
Pyrogallussäure, Darstellung ders. aus einigen adstringirenden Substanzen von Dr. J. Stenhouse XLV I.
Pyroguajacsäure, Anal. v. Sobrero XLVIII 23.
— Product der trocknen Destillation des Guajacharzes von Ascanio Sobrero XLVIII 19.

Q.

Quecksilber-Kakodylsuperchlorid v. Bunsen XLVI 40.
Quecksilberoxyd, kakodylsaures von Bunsen XLVI 14.
— Verh. dess. gegen Chlorcalcium nach Hochstetter XLVIII 240.
Quecksilbersulfophosphat v. J. Berzelius XLVI 279.
Quecksilbersulfophosphit, Anal. von J. Berzelius XLVI 265.
Quercin, entd. von Gerber XLVIII 348

R.

Ramalina calicaris, Untersuchung v. Rochleder u. Heldt XLVIII 12.
Reibzündhölzchen ohne Schwefel XLVII 334.
Roggenmehl, Notiz über den in Alkohol löslichen Bestandtheil dess. von W. Heldt XLV 198.
Roggenstroh, Anal. der Asche von Fresenius XLVI 77.

Runkelrüben, Anal. der Asche von Hruschauer XLVI 78.
Rüben, weifse, Anal. der Asche XLVI 78.

S.

Salicin, Anal. v. Gerhardt XLV 19.
— Zerleg. dess. in Saligenin und Zucker v. Piria XLVIII 75.
Salicylamid, Darstell. und Anal. v. Cahours XLVIII 64.
Salicylreihe, Beziehungen derselben zur Phenyl- und Indigreihe nach Gerhardt XLV 19.
Salicylsäure, Anal. von Gerhardt XLV 22.
— aus Coumarin, Anal. v. Delalande XLV 336.
— gebildet durch Schmelz. von Salicin mit Kalihydrat XLV 21.
Salicylsaures Ammoniak, trockene Destillation desselben XLV 24.
Saligenin, Darstell. desselb. aus Salicin v. Piria XLVIII 75.
Saliretin liefert bei der trocknen Destillation Phenol XLV 29.
Salpetersaures Natron aus Peru, Anal. v. Joh. Hofstetter XLV 340.
Salpetersäure Salze, Unterscheidung von Chlorsauren XLVIII.
Salzhausen, Mineralwasser von, Anal. von J. Liebig XLVIII 28.
Sauerstoffentwicklung aus dem organischen Absatz eines Soolwassers von F. Wöhler XLV 206.
— Bemerkungen darüber von. G. Ehrenberg XLV 209.
Sauerstoffverbindungen des Chlors, Untersuchung derselben von E. Millon XLVI 281.
Säuren, neue Bestimmungweise ihres Werthes v. Fresenius u. Will XLVII 87.
Schwefel, Einwirkung desselb. auf Ammoniak bei Gegenwart von Aceton v. Zeise XLVII 24.
— Einwirk. desselb. auf Kupferoxyd v. Jordan XLVIII 240.
— über seine Verbindungen mit Phosphor v. J. Berzelius XLVI 251.
Schwefelcyan-Bisulfhydrat, Anal. desselb. v. Zeise XLVIII 96.
Schweflige Säure, Analyt., Anwend. ders. von Berthier XLVI 182.
Schwefelsäure, Einwirkung derselben auf Ferrocyankalium von G. Fownes XLVIII 38.
Silberoxyd, acrylsaures, Anal. von J. Redtenbacher XLVII 129.
— anils., Anal. von Dumas und Marchand XLVIII 334.
— baldriansaures, Anal. v. Gerhardt XLV 34.
— bernsteinsaures XLVIII 284.
— bichlorisatinsaures, Anal. von Erdmann XLVIII 283.
— chloranilsaures, Anal. v. Erdmann XLVIII 317.
— chlorigsaures, Anal. von Millon XLVI 309.
— chlorisatinsaur., Anal. v. Erdmann u. Laurent XLVIII 275.
— Darstellung von Gregory XLVI 230.
— isatins., Anal. von Laurent und Erdmann XLVIII 265.
— kakodylsaures, von Bunsen XLVI 12.
— kakodylsaures, mit salpeters. Silberoxyd v. Bunsen XLVI 13.
— saures kakodyls. v. Bunsen XLVI 13.
— wermuthsaures, Analyse von Zwenger XLVIII 124.
Silber-Sulfophosphat von J. Berzelius XLVI 279.
Silbersulfophosphit, Anal. von J. Berzelius XLVI 263.
Silbersulphosubphosphit. Darstell. u. Anal. v. J. Berzelius XLVI 254.
Sipeerin, Darstellung von Douglas Maclagan XLVIII 115.
Soda, neue Bestimmungsweise ihres Werthes v. Fresenius u. Will XLVII 87.
Sphen, Anal. v. Fuchs XLVI 319.
Steinkohlen-Theeröl, Untersuch. der organischen Basen in demselb. v. Dr. A. W. Hofmann XLVII 37.
Sternschnuppenmateric, Untersuch. von Mulder XLVIII 366.
Stickstoff, Antheil des atmosphärischen an vorgeblichen Ammoniakbildungen von Will XLV 95.
— Nachweisung desselb in organischen Materien XLVIII 367.
— über Reisets Bemerk. zu der neuen Bestimmungsmethode von Will XLV 95.

Stickstoffbestimmung, ein Wort für Hrn. Reiset v. H. Will XLVIII 147.
Stickoxyd, Verbind. dess mit Säuren nach Reinsch XLVIII 204.
Stroh d. Feldbohnen, Anal. d. Asche v. C. Hertwig XLVI 113.
Strom, hydroelektrischer u. Ursachen seiner abnehmenden Stärke von H. Buff XLV 137.
Strontian, bernsteins. XLVII 267.
— chlorigs., Anal. von Millon XLVI 308.
— citronensaurer, Anal. von W. Heldt XLVII 177.
— pikrinsalpetersaurer, Anal. von Marchand XLVIII 336.
Strychnin, Verh. geg. Bleisuperoxyd nach C. Marchand XLVIII 243.
Suberin, Unters. von O. Doepping XLV 290.
Sulfamid, Zusammensetz. desselben nach Jacquelain XLVIII 206.
Sulfasatyd, Anal. von Laurent XLVIII 291.
Sulfésatyd, Anal. von Laurent XLVIII 288.
Sulfisatanige Säure, Anal. v. Laurent XLVIII 305.
Sulfisatin, Anal. von Erdmann XLVIII 289.
Sulfophosphate von J. Berzelius XLVI 277.
Sulfophosphite, von J. Berzelius XLVI 261.
Sulfosubphosphite v. J. Berzelius XLVI 251.
Sumach enthält Gallussäure u. Gerbstoff XLV 8.

T.

Taback, deutscher, Anal. d. Asche von Hertwig XLVI 77.
— hannöverscher, Anal. d. Asche von C. Hertwig XLVI 112.
— Havanna, Anal. der Asche v. Hertwig XLVI 77.
— im künstlichen Boden, Anal. der Asche von Wiegmann und Polsdorf XLVI 77.
Tabacksrauch, Untersuch. v. Zeise XLVII 212.
Tambangan auf Java, Anal. d. Mineralwassers von Dr. Fresenius XLV 315.
Tannenholz, Anal. d. Asche von C. Hertwig XLVI 104.
Tannennadeln, Anal. d. Asche von C. Hertwig XLVI 108.
Tannenrinde, Anal. d. Asche von C. Hertwig XLVI 106.
Terbium, Untersuchung von Mosander XLVIII 210.
Thee, über die Zusammensetzung dess. nach Eug. Peligot XLVII 358.
Theeröl der Steinkohle, Unters. der org. Basen in demselben von Dr. A. W. Hoffmann XLVII 37.
Thein, Gehalt desselben in verschiedenen Theesorten nach Eug. Peligot XLVII 363.
— in Paraguay-Thee, v. Stenhouse XLV 369. XLVI 228.
— nachträgliches über, v. Stenhouse XLVI 227.
— platinchlorid, Anal. v. Stenhouse XLVI 229.
— und seine Darstellung v. Dr. J. Stenhouse XLV 366.
— Zersetzung durch Salpetersäure von Stenhouse XLV 371.
Thermographie XLVIII 175.
Thermometer, metastatische, von Walfredin XLVIII 161.
Therythrin, Darst. v. Zeise XLVII 28.
Thonerde, schwefligs., Anal. v. Gouginsperg XLV 132.

U.

Unterchlorige Säure, Untersuch. v. Pelouze XLVI 195.
Unterchlorsäure, Bereitungsart. derselben XLVI 287.
Unterphosphorigsaure Salze, Kritik der v. A. Wurtz aufgestellten Theorie v. J. Berzelius XLVI 257.
Unterphosphorigsaures Sulfid, Darst. desselb. XLV 135. Anal. desselb. XLVI 147.
— Verbind. mit Phosphorsulfuret XLVI 150.
Unterschwefelsaure Salze, Verbind. mit Ammoniak nach Rammelsberg XLVIII 207.
Uran, Untersuchungen von Rammelsberg XLVIII 334.
Usnea barbata, Unters. von Rochleder und Heldt XLVIII 14.

V.

Valerianreihe nach Gerhardt XLV 29.
Valerol, Anal. von Gerhardt XLV 33.
Valerol, sauerstoffhaltiger Bestandth. des Baldrianöls XLV 31.
Valonia enthält Gallussäure XLV 15.
Versuche über die Menge der ausgeathmeten Kohlensäure von E. A. Scharling XLV 214.
Verwandlung von Talg in Stearin von W. Beetz XLVII 225.

W.

Wechselwirthschaft, die, v. J. Liebig XLVI 58.
Weizenstroh, Anal. der Asche von de Saussure XLVI 77.
Wermuthsäure, Anal. v. Zwenger XLVIII 123.
— identisch mit Bernsteinsäure v. Zwenger XLVIII 122.
Wiesenklee, Anal. der Asche von Wiegmann und Polsdorf XLVI 77.
Wintergrünöl, Anal. von Cahours XLVIII 60.
Wismuth-Sulfokakodylat von Bunsen XLVI 26.

X.

Xyloidin, Anal. v. Ballot XLV 49.

Y.

Yttererde, Untersuchung von Mosander XLVIII 210.

Z.

Zeichentinte, Entfernung derselben von der Leinwand nach Böttger XLVII 346.
Zimmtschwefelsäure und ihre Verbindungen v. C. Herzog XLVIII 246.
Zink, Atomgewicht dess. v. Favre XLVIII 193.
Zinkoxyd auf nassem Wege, nach Defferre XLVIII 233.
— bernsteinsaures, XLVII 276.
— citronensaures, Anal. von W. Heldt XLVII 185.
— saures schwefelsaures, nach v. Kobell XLVIII 233
Zirkonerde, Darstellung v. Scheerer XLVIII 224.
Zuckerartige Substanz auf den Blättern der Linde von Langlois XLVIII 352.

Autoren-Register.

B.

Balmain, Verbindungen des Bors und Kiesels mit Stickstoff XLVIII 208.

Barreswil, neue Sauerstoffsäure des Chroms XLVIII 227.
— Verhalten des chlorsauren Kalis gegen neutrale Verbindungen XLVIII 209.

Baudrimont, über Königswasser XVIII 202.

v. Baumhauer, Anal. des Bluts verschiedener Rinder XLVII 16.
— Untersuchung der Samen von Phytelephas makrocarpa und mikrocarpa XLVIII 356.

Beetz, Verwandlung von Talg in Stearin XLVII 225.

Berthier, analytische Anwendung von schwefliger Säure oder schwefligsauren Alkalien XLVI 182.

Berzelius, über das Atomgewicht des Calciums XLVI 241.
— über die Verbindungen des Phosphors mit Schwefel XLVI 129. 251.
— Versuche zur Bestimmung der verschiedenen Natur der Fluorborsäure und der Borfluorwasserstoffsäure XLVI 48.

Böttger, chem. Notizen XLVII 329.

Bolley, Analyse des Bitterwassers von Birmenstorf im Canton Aargau XLV 318.

Bonaparte, Trennung des Ceroxyd von Didymoxyd durch Baldriansäure XLVIII 223.

Boudault und Glenard, Destillationsproducte des Drachenbluts XLVIII 343.

Boussingault, Analyse eines fossilen Harzes aus der Umgebung von Bucaramanga in Südamerica XLVIII 347.

Bousson, Bereitung der Jodsäure XLVIII 205.

Braconnot, Apiin, ein neuer Pflanzenstoff XLVIII 349.

Büchner, üb. Gummi-Gutt XLV 71.

Buff, der hydroelektrische Strom u. die Ursachen seiner abnehmenden Stärke XLV 137.
— ein bequemes Verfahren, die Ablenkungen d. Multiplikatornadel vergleichbar zu machen XLV 128.

Bunsen, Untersuchungen über die Kakodylreihe XLVI 1.

Buys Ballot, über das Xyloidin XLV 47.

C.

Cahours, Einwirk. d. Chlors auf Kohlens. u. Bernsteinsäure XLVII 291.
— Oel der Gaultheria procumbens XLVIII 60.

Calvert, über Darstell. von Chinin und Cinchonin, sowie über ihre Unterscheidung XLVIII 242.
— über Bleioxyd XLVIII 237.

Croockewit, Zusammensetz. des Badeschwammes XLVIII 43.
— über die Zusammensetzung d. Inulins XLV 184.

D.

Deferre, reines Zinkoxyd auf nassem Wege XLVIII 233.

Delalande, Untersuchungen über das Coumarin XLV 332.

Döbereiner, Baldriansäure in Essigbildern XLVIII 243.

Doepping, bernsteinsaur. Salze und Const. XLVII 253.
— chemische Untersuchung der Rinde der Korkeiche (Quercus suber) XLV 286.
— über die Einwirkung des neutralen chromsaur. Kalis a. Schwefelleber und eine neue Bereitung des unterschwefligsauren Kalis XLVI 172.

Dumas, Gesetz über die Zusammensetzung der wichtigsten fetten Säuren XLV 330.
— Untersuchung über den Indigo XLVIII 253.
Dumenil, Mittel, die Aufbewahrung und Anwendung des Höllensteins leichter und sicherer zu machen XLVIII 241.

E.

Ebelmen, Bestimmung des Mangans XLVIII.
Ehrenberg, Bem. üb. Sauerstoffgas-Entwickl. a. org. Resten XLV 209.
Enderlin, über die Säuren des Magensaftes XLVI 122.
— über die milchsauren Salze im Blute XLVI 164.
Erdmann, Untersuchungen über den Indigo und seine Zersetzungsproducte XLVIII 253.

F.

Favre, Atomgewicht des Zinks XLVIII 193.
Fownes, über die Bereitung von künstlicher Hefe XLV 200.
— Einwirk. der Schwefelsäure auf Ferrocyankalium XLVIII 38.
Fresenius, chemische Untersuchungen zweier Mineralwasser der Insel Java XLV 308.
— chemische Untersuchung des Ludwigsbrunnens zu Homburg XLV 341.
— und Will, neue Verfahrungsweisen zur Bestimmung d. Werthes der Pottasche und Soda, der Säuren u. d. Braunsteins XLVII 87.
— — chemische Untersuchung d. neu gefafsten, warmen Quelle zu Asmannshausen XLVII 198.
Fromberg, Pectinsäure XLXIII 56.
— über Cellulose XLVIII 353.
Fuchs, Nep. Joh., Anal. des Sphen XLVI 319.

G.

Gay-Lussac, über die Löslichkeit des Chlors in Wasser XLVI 204.
Genth, F. A., chemische Untersuchung des Masopins, eines neuen harzartigen Körpers XLVI 124.
Gerber, über Quercin XLVIII 348.
Gerhardt, Charles, über die Zusammensetzung des Salicins, so wie über die Beziehungen zwischen der Salicyl-, Phenyl- und Indigreihe XLV 19.
— Zusammens. des Baldrianöls, der Valerian u. Camphorreihe XLV 29.
— Anwendung des Chlorzinks als Zersetzungsmittel XLVIII 234.
Glenard und Boudault, Destillationsproducte des Drachenbluts XLVIII 343.
Gottlieb, Analyse einiger Bohnerze (Rasneisensteine) XLV 349.
v. Goudoever, Untersuchungen über die Zusammens. des Leims XLV 62.
Gougginsperg, über die Zusammensetzung der schwefligsauren Thonerde XLV 132.
Gregory, leichte Darstell. v. reinem Silberoxyd XLVI 239.
Guibourt, Untersuchung der Galläpfel XLVIII 359.

H.

Haidlen, über die Salze und die Analyse der Kuhmilch XLV 263.
Heldt, Notiz über den in Alkohol löslich. Bestandth. d. Roggenmehls XLV 198.
— über die Constitution der citronensauren Salze XLVII 157.
— u. Rochleder, Flechtenanal. XLVIII 1.
Henry und Soubeiran, Mittel mit Gehirn verfälschte Milch zu erkennen XLVIII 370.
Hertwig, chemische Untersuchung einiger Pflanzenaschen XLVI 97.
— über die bei der vollständigen Zersetzung des Chromalauns durch Ammoniak eintretende und durch die chemische Masse des letztern erzeugte Metamorphose d. Chromoxyds XLV 298.
Herzog, Prüfung des Chlorwassers auf Salzsäure XLVIII 362.
— Zimmtschwefelsäure und ihre Verbindungen XLVIII 246.
Hefs, L. Ch., Schlacke aus den Braunkohlen XLVII 366.
Hochstetter, Verhalten d. Quecksilberoxyds zu Chlorcalcium XLVIII 240.

Hofmann, A. W., vorläufige Notiz über Kyanol XLV 250.
— chemische Untersuchung der organischen Basen im Steinkohlen-Theeröl XLVII 37.
— Analyse der Cellulose a. Leinwand XLVIII 354.
Hoffmann, H., Metamorphosen des Albumins XLVI 118.
— zur Metamorphosenlehre XLV 242.
Hofstetter, Anal. des natürlichen salpetersauren Natrons aus Peru XLV 340.
Hruschauer, Fr., über Albumin und dessen Verhalten zu Säuren XLVI 348.
Hubatka, C., über die Zusammensetzung des Meerrettigöls (Ol. armoraciae) XLVII 153.

J.

Jacquelain, üb. Sulfamid XLVIII 206.
Jacquemyns, über eine Bereitung des Berliner-Blaues XLVI 236.
Jongh, L. J. de, Zusammensetz. d. Leberthrans XLVIII 362.
Jordan, Einwirk. des Schwefels auf Kupferoxyd XLVIII 240.

K.

Karsten, über Elektrographie XLVIII 180.
Kayser, oxalsaure Doppelsalze XLVIII 247.
Kemp, Alex., Darstellung des Cyans XVLIII 150.
Knorr, üb. Thermographie XLVIII 275.
Kobell, v., neues Zinksalz XLVIII 233.
Kolbe, Heinr., über die Einwirk. des Chlors auf Schwefelkohlenstoff XLV 41.
Kopp, über die Verbindung nach Volumen von Aether mit Wasser zu Alkohol XLVI 215.

L.

Laer, chemische Untersuchung der Haare XLV 147.
Langlois, zuckerartige Substanz auf den Blättern der Linde XLVIII 352.
Lassaigne, Nachweisung äufserst geringer Mengen Sticksoff in org. Materien XLVIII 367.
Laurent, Camphorbromür XLVIII 251.
— Untersuchungen über den Indigo und seine Zersetzungsproducte XLVIII 253.
Lerch, Anal. eines Braunbleierzes aus Bleistadt XLV 328.
— Anal. zweier Bleiglanze aus Przibram XLV 325.
Levol, reines Gold durch Reduction aus dem Chlorid XLVIII 241.
Liebig, die Galle XLVII 1.
— die Wechselwirthschaft XLVI 58.
— Mineralwasser zu Salzhausen XLVIII 23.
— über die Fettbildung im Thierkörper XLV 112. XLVIII 126.
Link, chemische Untersuch. zweier Sorten Bleiweifs, nach der hol. Methode fabricirt XLVI 232.

M.

Maclagan, D., Bebeerubaum des brittischen Guiana XLVIII 106.
Malaguti, neue chromhaltige org. Säuren XLVIII 244.
— Wassergehalt des phosphorsauren Natrons XLVIII 210.
Marchand, E., Verh. d. Strychnins gegen Bleisuperoxyd bei Gegenwart einiger Säuren XLVIII 243.
Marchand, R. F., Anal. der Anilsäure u. ihr. Salze XLVIII 333.
— Anal. der Pikrinsalpetersäure und ihrer Salze XLVIII 336.
Millon und Reiset, Verhalt. org. Materien gegen Platinschwamm, Bimsstein u. s. w. in höh. Temp. und bei Gegenwart von Sauerstoff XLVIII 199.
— über die Sauerstoffverbindung. des Chlors XLVI 281.
Millon, salpeters. Aether XLVII 373.
Mitscherlich, über die Gährung XLVIII 193.
Moberg, üb. Chromchlorid XLVIII 228.
Mohr, einfach. Aspirator XLVII 239.
Mosander, über Cer, Lanthan und Didym, sowie über Yttererde, Erbium und Terbium XLVIII 210.

Moser, über unsichtb. Licht u. s. w. XLVIII 164.
Mulder, Atomgewicht des Kaliums XLVIII 192.
— Sternschnuppen-Materie 366. XLVIII.
— Untersuchung der Essigmutter (Mycoderma Pers., Hygrocrocis Agaradh) XLVI 207.
— Untersuchung des Leims nach längerem Kochen XLVI 205.
— Oxydationsprod. d. Proteïns im thierisch. Organism. XLVII 300.
— Zusammensetz. des Fuselöls v. Getreidebranntwein XLV 67.

P.

Payen, über Cellulose XLVIII 353.
Pedroni, n. Darstell. d. salpetrigs. Aethyloxyds XLVIII 76.
Peligot, Eug., Zusammensetzung des Thees XLVII 358.
Pelletier und Walter, Zersetz. des Bernsteins in höherer Temperatur XLVIII 345.
Pelouze und Gélis, Buttersäure XLVII 241.
— über die unterchlorige Säure und über die Löslichkeit d. Chlors in Wasser XLVI 195.
Piria, Zersetz. d. Salicins XLVIII 75.
Posselt, über die Zusammens. des Badeschwamms XLV 192.
Procter, William, flücht. Oel der Gaultheria procumbens XLVIII 66.

R.

Rammelsberg, Uran und seine Verbindungen XLVIII 234.
— unterschwefelsaure Salze und ihre Verbindungen mit Ammoniak XLVIII 207.
Redtenbacher, über die Gegenwart der Ameisensäure in faulendem Kiefernreisig XLVII 148.
— über das weifse und schwarze Salz vom Hochofen in Mariazell in Steyermark XLVII 150.
— über die Zerlegungsproducte des Glyceryloxydes durch trockene Destillation XLVII 113.
Reinsch, Verhalten des Phosphors gegen Salpetersäure XLVIII 205.
— Analyse des Schwarzkümmels XLVIII 361.
Reinsch, Verbindungen des Stickoxyds mit Säuren XLVIII 204.
Reiset und Millon, Verhalt. org. Materien gegen Platinschwamm, Bimsstein u. s. w. in höher. Temperatur und bei Gegenwart von Sauerstoff XLVIII 199.
Reifser, jun., über die Anfertigung von Lichtbildern und dabei zu beobachtende Manipulationen XLV 359.
Rieckher, Tabelle über die physikalischen Eigenschaften organ. Verbindungen XLVI 222.
Riegel, Anal. von Prunus Padus XLVIII 361.
Rochleder, über das Legumin XLVI 155.
— Beiträge zur Kenntnifs des Käsestoffs XLV 253.
— und Heldt, Flechtenarten XLVIII 1.
Rose, H., Zusammensetzung der Eisensäure XLVIII 230.
— über die Lichterscheinung beim Glühen des Chromoxyds und Gadolinits XLVIII 224.

S.

Schaffhäutl, C., chemisch-mineralogische Untersuch. XLVI 325.
Scharling, Versuche üb. d. Quantität der von einem Menschen in 24 Stunden ausgeathmeten Kohlensäure XLV 214.
Scheerer, Th., leichte Darstellungsart der Zirkonerde XLVIII 224.
Schlosser, Th. u. J. Theyer, Const. der Galle XLVIII 77.
Schnedermann, über die Chinovasäure XLV 277.
Schröder, G. D., über Chlor-Chondrin XLV 52.
— über das Proteintritoxyd (Trioxyprotein) XLV 55.
Schrötter, Bereitung der Chromsäure XLVIII 225.
Schunk, vorläufige Notiz über Pseuderythrin XLV 250.
Smith, D., Zussammensetzung der Eisensäure XLVIII 232.
Sobrero, Ascanio, Guajacharz trock. Destillation XLVIII 19.
Soubeiran u. Henry, Mittel, mit

Gehirn verfälschte Milch zu erkennen XLVIII 370.
Stein, Einwirkung des Jods auf Brechweinstein XLVIII 238.
Steinheil, üb. die Benutzung verschiedener physikalischer Eigenschaften der Körper zur quantitativen Analyse XLVIII 153.
Stenhouse, über Pyrogallussäure u. ein. d. astringirenden Substanzen, welche sie liefern XLV 1.
— über Theïn und seine Darstellung XLV 356.
— Nachträgliches über das Theïn XLVI 227.

T.

Theyer und Schlosser, Constit. der Galle XLVIII 77.
Thomson, Unters. des Dammara-Harzes XLVII 351.

V.

Vogel, A., Anal. des Glycyrrhizins XLVIII 347.
— über eine fettartige Substanz im Bier XLVI 230.
— Unterscheid. salpeters. Salze v. chlorsauren in sehr verdünnten Auflösungen XLVIII 368.

W.

Walchner, einfache Darstellung von unterschwefligsaurem Natron XLVI 235.
Walfredin, üb. metastatische Thermometer XLVIII 161.
Walter, Camphorschwefelsäure u. ihre Salze XLVIII 248.
— krystallisirtes und flüssiges Cedernöl XLVIII 35.
— und Pelletier, Zersetzungsproducte des Bernsteins in höherer Temperatur XLVIII 345.
Weigand, Anal. der Wurzel von Veratrum album XLVIII 361.
Will, chemische Untersuchung des Ludwigsbrunnens zu Homburg XLV 341.
Will, über Reiset's Bemerkungen zu der neuen Methode der Bestimmung des Stickstoffs in org. Verbindungen, sowie über den Antheil des Stickstoffs der Atmosphäre an vorgeblichen Ammoniakbildungen XLV 95.
— ein Wort für Herrn Reiset XLVIII 147.
— und Fresenius, neue Verfahrungsweisen zur Bestimmung des Werthes der Pottasche und Soda, der Säuren und des Braunsteins XLVII 87.
— — chemische Untersuchung d. neu gefafsten warmen Quelle zu Asmannshausen XLVII 198.
Wöhler, Analyse des Aventuringlases XLV 134.
— farbloser Phosphor XLV 249.
— milchsaures Eisenoxydul, Bereitung XLVIII 149.
— über das ätherische Oel von Pinus Abies XLVII 237.
— über einige Bestandtheile der Canella alba XLVII 234.
— über eine Verbindung v. wasserhaltiger Cyansäure mit Chlorwasserstoff XLV 357.
— über eine neue Reihe von Verwandlungsproducten aus der Chinasäure XLV 354.
— über Sauerstoffgas-Entwickelung aus dem organischen Absatz eines Soolwassers XLV 206.

Z.

Zeise, über ein aus Ammoniumsulfocyanhydrat durch Chlor entstehendes Product XLVIII 95.
— Untersuchung der Producte der trockenen Destillation des Tabacks und über die chemische Beschaffenheit des Tabackrauches XLVII 212.
— über einige neue Schwefelverbindungen XLVII 24.
Zwenger, C., über Wermuthsäure XLVIII 122.

☞ Diesem Hefte ist eine Anzeige von ***Knapp:*** **„Lehrbuch der chemischen Technologie“** beigefügt.

RETURN TO ⟶ BIOSCIENCE & NATURAL RESOURCES LIBRARY
2101 VALLEY LIFE SCIENCES BLDG. 642-2531

LOAN PERIOD 1	2 NRLF	3
4 ONE	5 MONTH	6 LOAN

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS

DUE AS STAMPED BELOW

REC'D BIOS		
FEB 07 '98 -4 PM		

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD0, 50m, 11/94 BERKELEY, CA 94720

U. C. BERKELEY LIBRARIES
C051682539